

N°d'ordre : 42479

THÈSE

En vue de l'obtention du
Doctorat en Physique

Université de Lille - Sciences et Technologies

Présentée et soutenue le 10/11/2017 par :

ERIC MICHOUЛИER

**Influence de la glace d'eau sur les
propriétés spectroscopiques et
énergétiques d'hydrocarbures
aromatiques polycycliques**

Jury

MAURICE MONNERVILLE	Professeur	Président du Jury
ABDUL-RAHMAN ALLOUCHE	Professeur	Rapporteur
FLORENT CALVO	Directeur de Recherche	Rapporteur
HERMA CUPPEN	Associate Professor	Examinatrice
FRANÇOIS DULIEU	Professeur	Examineur
JOËLLE MASCETTI	Directrice de Recherche	Membre Invitée
AUDE SIMON	Chargée de recherche	Directrice de thèse
CÉLINE TOUBIN	Professeure	Directrice de thèse

École Doctorale :

EDSMRE : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Mention :

Milieux dilués et optique fondamentale

Unité de Recherche :

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (UMR8523)

À mes amies, mes proches, mon frère et mes soeurs.

À mon père qui fut cet incroyable humain.

À ma moitié et ma fille, qui rendent le simple extraordinaire.

À mes futurs petits monstres.

Remerciements

Ce manuscrit de thèse rapporte le travail de trois années passées afin d'obtenir le grade de docteur en physique. Cette simple phrase ne permet absolument pas de refléter ce qui se cache derrière l'aventure doctorat. Pour certains, la route est rectiligne, mais en ce qui me concerne le sentier fut sinueux. Selon moi, ce chemin compte autant que la destination. Le travail de thèse, sauf de rare cas, est rarement personnel. Chacun se rend compte que la société et notre entourage, de notre naissance jusqu'à l'obtention du diplôme nous accompagnent. Ces remerciements sont donc adressés à toutes personnes que j'ai pu rencontrer et qui ont partagé une partie de ce périple.

Ma reconnaissance commence par ma famille qui m'a offert une enfance riche en couleur et ponctuée de nombreux jeux tels que le domino, tarot, sob e desce, les cartes magic, les échecs ainsi qu'une culture littéraire. Malheureusement et malgré toutes ces lectures, comme chacun le sait (et s'en amuse!) l'écriture me reste un exercice difficile. Nous avons ainsi passé d'innombrables heures tous ensemble. Une partie de mon coeur ressent toujours ces moments d'exaltation.

Mes pensées vont également à mon grand-père qui m'a transmis son amour pour la vie et que j'espère avoir rendu jusqu'à la fin de son épopée.

Je remercie ma mère, la chef d'orchestre non nommée, qui a permis d'accueillir et de rassembler toute cette famille franco-portugaise autant dans le pays vert franc Comtois que la lumineuse et iodée région d'Algarve. Arrivent donc naturellement les remerciements pour mon père qui a rendu possible par sa force physique, la construction de ce petit coin de paradis au terrain et qui a de fait bien assimilé le concept de carrelage mural du sol au plafond! Son héritage immatériel est également immense et je suppose que son caractère obstiné peut expliquer ma volonté de faire une thèse en physique. La lutte fut son credo, peu importe que le combat soit gagnable ou non et son dernier résonne encore avec fracas.

Je ne peux malheureusement pas tous les citer, mais mes amis d'enfance, d'adolescent et d'adulte m'accompagnent et certains (heureusement peu) m'ont connu avec mon look inimitable au collège et rigolent bien, je suppose, en observant mon apparence sobre actuelle. Mes amis ante et post lycée sont mon autre famille et nos nombreuses discussions scientifiques, politiques, culturelles et nos histoires passées, accompagnées d'eau remplie "d'esprits animaux" ont façonné celui que je suis. J'espère que le temps n'affaiblira pas ces liens.

Lors de ma formation scientifique, j'ai eu la chance de passer par de nombreux laboratoires, et je remercie chacun d'entre eux. Je tiens à souligner les très bons moments que j'ai pu passer

lors de mes stages aux départements "Temps Fréquence" et je remercie donc mon oncle qui m'a permis de connaître ses collègues. Petites pensées pour mon ancien professeur de sciences physiques de première qui m'a permis de briser la routine quotidienne.

Les remerciements plus récents dans l'échelle temporelle sont pour Pierre Joubert qui m'a accepté pour le master P2N et Julien Montillaud pour son encadrement exemplaire en stage.

En ce qui concerne ma thèse, j'ai apprécié le temps passé au sein de chaque équipe et chaque lieu m'a permis de m'épanouir. Je remercie donc les permanents que j'ai côtoyés. Ces trois années sont passées rapidement. J'ai la chance d'avoir été entouré de personnes compétentes avec de nombreuses qualités personnelles. Je remercie également tous ceux qui ont pu me transmettre leurs savoirs, parfois basiques, mais nécessaires en ce qui me concerne.

Merci aux stagiaires, doctorants, post-doctorant que j'ai côtoyé, chacun avec une histoire riche. J'ai pu découvrir de nombreux lieux (Cuba, Espagne, Allemagne, Maroc, Croatie..) à travers leurs récits. Merci à un certain docteur pour ces nombreuses discussions scientifiques sur les paramètres de champ de force. J'ai peut-être peu visité Lille et Toulouse, mais le temps passé avec chacun me suffit amplement. Malgré mes visites à la MDE ou au Blacknight, je crois que les enzymes de mon foie ne sont pas assez efficaces pour tenir la bière du nord. Mes sentiments vont aussi vers mon homonyme qui m'a fait découvrir Toulouse dont je jalouse ses compétences musicales pour rythmer la vie.

Les remerciements suivants concernent mes encadrantes Aude Simon et Céline Toubin qui ont réussi à me garder motivé, qui se sont impliquées pour que je communique. Elles ont fait tous leurs possibles afin que je sois le moins dérangé par les "nombreuses" formalités administratives. J'ai pu ainsi m'épanouir et progressivement acquérir les notions qui permettent d'appréhender le plus sereinement les problèmes physico-chimiques. Elles m'ont donné l'occasion d'accomplir cette thèse et je leur serai toujours reconnaissante pour cela. Le travail de relecture et de corrections afin d'aboutir à ce manuscrit a été conséquent. Leurs retours étaient rapides et ceci a permis de soutenir à temps malgré les défis relevés durant la période de rédaction.

Je tiens à remercier plus globalement les membres du projet dans lequel s'inscrit la thèse pour leurs enthousiasmes lors des discussions scientifiques. L'aventureuse thèse a donc été agréable et riche en événements en ce qui me concerne.

Le temps passé avec vous, frère et soeurs est précieux, notre fratrie est un trésor, protégeons le bien ! Je vous envoie mes encouragements pour vos projets à venir.

Mes remerciements finaux sont pour Aurélie qui a traversé à mes côtés toutes les épreuves de la

vie, les plus dures comme les meilleures. Ta résilience est grande et la plupart de mes espérances tu les as épousés. N'importe quel défi devient surmontable. La thèse s'est finie par la plus belle des choses, la venue de notre petite. Lisa, tu illumines déjà notre vie, s'il y a bien un miracle, c'est celui-ci de pouvoir tant t'aimer dès ta venue dans ce monde. Je ferai mon possible pour être là pour toi, mais n'oublie pas de taper ton père quand il rêve trop.

Mes derniers mots sont donc pour tous ceux que j'aime et je souhaite leur dire que je pense et penserai toujours à eux. Que l'avenir soit radieux par nos efforts et nos luttes.

Acronymes

A/B	Système A en interaction avec le système B
AIB	Aromatic Infrared Band
ASW	Amorphous Solid Water
C-DFTB	Charge constrained using SCC-DFTB
dangling-OH	Liaison pendante OH des molécules d'eau
DIBs	Diffuse Interstellar Bands
$E_{\text{int}}(\text{A/B})$	Énergie potentielle d'interaction entre le système A et le système B.
$E_{\text{int}}(\text{A} - \text{B/C})$	Énergie potentielle d'interaction entre les atomes A du système B et le système C.
ESP	ElectroStatic Potential
GOCPAH	Gas Out of plane Charges for PAH
FEH	Free Energy of Hydration
HDA	High Density Amorphous
Ic	Ice I cubic
Ih	Ice I hexagonal
LDA	Low Density Amorphous
MD/FF	Molecular Dynamics using empirical Force Field
MEPS	Molecular Electrostatic Potential Surface
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbons
PI	Potentiel d'Ionisation
PIA	Potentiel d'Ionisation Adiabatique
PIV	Potentiel d'Ionisation Vertical
RDF	Radial Distribution Function
RESP	Restrained Electrostatic Potential
SCC-DFTB	Self-Consistent Charge Density Functional Tight- Binding
SEPI	Surface d'Énergie Potentielle d'Interaction
SOCPAHQ	Solvated Out of plane Charges for PAH with the Quadrupole imposed
SPAHQ	charges for Solvated PAH with the Quadrupole imposed
TPD	Temperature Programmed Desorption

Table des matières

Remerciements	iv
1 Introduction générale	1
1.1 Le milieu interstellaire et sa composition	5
1.1.1 Le gaz	6
1.1.2 La poussière	7
1.1.2.1 La courbe d'extinction	7
1.1.2.2 L'émission de la poussière	8
1.1.3 L'hypothèse des PAH	9
1.1.3.1 Photophysique des PAH	11
1.1.3.2 Bandes infrarouges	13
1.1.3.3 Physico-chimie des PAH.	15
1.2 Les glaces interstellaires	17
1.3 Interactions PAH/glace	25
2 Approches théoriques	31
2.1 Équations dynamiques	31

2.1.1	Équations dynamiques classiques	31
2.1.2	Équations dynamiques quantiques	32
2.1.3	Séparation des variables spatiales et temporelles	33
2.1.4	Séparation des variables nucléaires et électroniques	33
2.2	Calculs des énergies et des forces	37
2.2.1	Approche champ de force	37
2.2.1.1	Énergies liées	38
2.2.1.1.1	Énergie d'élongation	38
2.2.1.1.2	Énergie de flexion	40
2.2.1.1.3	Énergie de torsion	40
2.2.1.2	Énergies non liées	42
2.2.1.2.1	Solvatation implicite (modèles continuum)	50
2.2.1.2.2	Différentes interactions attractives	51
2.2.1.2.3	Développement multipolaire	53
2.2.1.2.4	Détermination de charges ponctuelles, méthodes	57
2.2.1.2.5	Potentiel électrostatique de molécule, méthode ESP	59
2.2.2	Méthodes de structure électronique	62
2.2.2.1	Équation de Schrödinger stationnaire pour des atomes	63
2.2.2.1.1	Hamiltonien du système	63
2.2.2.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer	63
2.2.2.2	Déterminant de Slater	64

2.2.2.3	La méthode de Hartree-Fock	66
2.2.2.3.1	Principe variationnel	67
2.2.2.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	73
2.2.2.4.1	Approche historique	73
2.2.2.4.2	Théorème de Hohenberg-Kohn	74
2.2.2.4.3	La méthode de Kohn-Sham	76
2.2.2.5	Density Functional based Tight Binding	79
2.2.2.5.1	Fondamentaux de la DFTB et linéarisation de l'énergie	79
2.2.2.5.2	Décomposition énergétique :	81
2.2.2.5.3	Énergie totale SCC-DFTB	85
2.2.2.5.4	SCC-DFTB avec charge localisée sur fragment (C-DFTB)	88
2.2.2.5.5	SCC-DFTB avec interaction de configuration (DFTB- VBCI)	89
2.3	Simulation	91
2.3.0.1	Introduction	91
2.3.0.2	Ensemble statistique	93
2.3.0.3	Ergodicité	94
2.3.0.4	Exploration de la surface d'énergie potentielle	94
2.3.1	Dynamique moléculaire	95
2.3.1.1	Mise en œuvre	96
2.3.1.1.1	Algorithme de Verlet	96

2.3.1.1.2	Thermostats	98
2.3.1.1.3	Algorithme avec échange de température	100
2.3.1.1.4	Barostat	102
2.3.1.1.5	Conditions périodiques	103
2.3.1.1.6	Corrections énergétiques et de pression	104
2.3.1.2	Observables	107
2.3.1.2.1	Fonction de distribution radiale	107
2.3.1.2.2	Méthodes de calcul d'énergie libre	108
2.3.1.2.3	Spectre vibrationnel d'absorption	110
2.3.2	Optimisation	113
2.3.2.1	Optimisation locale	114
2.3.2.2	Optimisation globale	115
3	Résultats	117
3.1	Modélisation des glaces	117
3.1.1	Génération des glaces	117
3.1.2	Validation et comparaison des champs de force	122
3.1.2.1	TIP4P/2005	122
3.1.2.2	SWM4-NDP	125
3.1.2.3	TCPEP/2013	127
3.1.3	Comparaison de propriétés caractéristiques	127
3.2	Paramétrisation des champs de force pour les PAH	141

3.3	Adsorption de PAH sur des glaces amorphes et cristallines	154
3.3.1	Résultats structuraux	156
3.3.1.1	Distributions angulaires	156
3.3.1.2	Fonctions de distribution radiale	157
3.3.2	Énergies d'adsorption	158
3.3.3	Corrélation site d'adsorption et dangling OH	163
3.3.4	Conclusion	166
3.4	Description des systèmes PAH/glace en DFTB	167
3.4.1	Paramétrisation des charges de WMull	168
3.4.2	Construction des systèmes finis à partir des structures MD/FF	172
3.5	Spectres IR des PAH en interaction avec de la glace d'eau	175
3.5.1	Résultats expérimentaux	175
3.5.2	Spectres IR des PAH en interaction avec la glace : résultats théoriques	178
3.5.2.1	Spectres harmoniques	178
3.5.2.2	Comparaison des spectres harmoniques et «dynamiques»	188
3.6	Influence de l'environnement sur le potentiel d'ionisation des PAH	194
3.6.1	Premiers calculs et limitations	195
3.6.2	Pyrène en interaction avec des agrégats d'eau	198
3.6.3	Structures et énergies d'interaction de PAH en interaction avec des glaces d'eau	201
3.6.4	Influence de la glace sur le PI du PAH	207

3.6.5	Corrélation entre PIV et interaction PAH/glace	208
3.7	États excités à transfert de charge (CT)	214
3.7.1	Contexte	214
3.7.2	Résultats préliminaires	217
4	Conclusions et perspectives	221
4.1	Résumé des travaux	221
4.2	Perspectives	224
A	Interaction PAH-PAH supplément	261
B	Distribution des angles O-O-O	267
C	RDFs pour les glaces hexagonales avec les potentiels TIP4P/2005, TCPEP/2013, SWM4-NDP	269
E	Analyses supplémentaires des SEPI	273
D	Agrégats d'eau utilisés	271
F	Dangling OH suppléments	276
	Résumé	280
	Abstract	280

Chapitre 1

Introduction générale

Les hydrocarbures polycycliques aromatiques ou *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* en anglais (**PAH**) sont constitués de cycles aromatiques et sont soupçonnés être à l'origine des bandes d'émission infrarouge interstellaires **AIB** (*Aromatic Interstellar Bands*) [1, 2]. La détection d'aucun PAH n'a en particulier pu expliquer les AIBs. Au vu de la variété de PAH existants, des modifications de leurs spectres en fonction de leurs formes et de leurs états de charge, il est très difficile de reproduire les spectres d'émission et d'absorption infrarouge observés dans le MIS (*Milieu interstellaire*). De plus, les PAH interagissent avec leurs environnements, ce qui altère encore leurs signatures spectrales.

Les milieux d'intérêt pour ce travail de thèse sont les nuages moléculaires denses. Dans ces derniers, les espèces gazeuses se condensent sur les grains de poussière et ce sont ceux ayant un manteau de glace d'eau qui nous intéressent. Les molécules adsorbées/inclues dans le manteau glacé évoluent par des processus thermiques et/ou photochimiques pour former des molécules plus complexes [3]. C'est dans ce contexte que l'ANR **PARCS** (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Reactivity in Cryogenic Solids*) a été créée. Ce projet a pour objectif d'apporter des éléments nouveaux de compréhension à ces systèmes en caractérisant le comportement des PAH en interaction avec des glaces d'intérêt interstellaire. Deux approches l'une expérimentale et l'autre théorique sont mises en place pour ce projet.

Les expériences sont réalisées afin de reproduire des réactions entre le PAH et son environ-

nement dans les conditions les plus proches du MIS, mais également d'observer l'influence de l'environnement de glace d'eau sur les spectres IR d'absorption enregistrés. Les expériences se concentrent sur l'étude de systèmes PAH/H₂O à très basse température, rendue possible grâce à un équipement spécifique : les spectroscopies IR et UV-visible, associées à la technique des matrices cryogéniques.

Dans l'approche théorique, l'objectif est de décrire des processus physiques permettant de distinguer les couples PAH/glace et de donner les outils pour dresser des scénarios permettant d'expliquer les résultats expérimentaux.

Ma thèse financée par l'ANR PARCS s'inscrit dans cette continuité et vise à étendre ces résultats aux systèmes PAH/glace d'un point de vue théorique avec l'appui des expériences. Deux questions principales ont alors été formulées :

- Peut-on expliquer l'influence de la glace sur la forme du spectre d'absorption IR des PAH ?
- Quelles variations de structures au sein des différentes glaces expliquent que les PAH réagissent davantage dans la glace amorphe que cristalline. ?

La difficulté pour simuler les systèmes PAH/glace provient de leur grand nombre de degrés de liberté, de la nature des interactions (van der Waals, liaisons hydrogène ...), et de la nécessité de mettre en œuvre des simulations de dynamique moléculaire statistiquement significatives (variabilité des configurations produites dans notre cas). La partie théorique a impliqué l'élaboration d'une approche multi échelles/multi méthodes. Ainsi les configurations les plus stables sont générées à l'aide de dynamiques moléculaires avec une approche champ de force. Ensuite, à partir des géométries finales, des structures avec une centaine de molécules d'eau solvatant le PAH sont extraites afin d'effectuer des calculs de structures électroniques avec la SCC-DFTB [4] (ou la C-DFTB [5]). De même, des géométries avec une dizaine de molécules d'eau autour du PAH sont construites pour des calculs MP2 [6] (calcul du potentiel d'ionisation) et CASPT2 (calculs des états excités du système, principalement ceux à transfert de charge).

Pour répondre aux deux questions formulées précédemment la méthodologie suivante a été mise en place :

- Création de surfaces de glaces amorphes hautes et basses densités, cristallines hexagonales et cubiques.

- Adsorption des PAH (du benzène jusqu'à l'ovalène), sur les surfaces de glaces afin d'étudier les sites d'adsorption et ainsi différencier les glaces quant à leurs interactions avec les adsorbats. Le tout à l'aide de dynamique classique avec les forces calculées avec des potentiels empiriques. Au préalable, une étude sur l'attribution des charges fixes des PAH et de son impact sur l'énergie d'interaction $E_{\text{int}}(\text{PAH}/\text{H}_2\text{O})$ ainsi que sur l'énergie de solvation du PAH dans l'eau liquide a été effectuée.
- Extraction des configurations PAH/glace afin de limiter le nombre de molécules. En effet, pour calculer les spectres nous utilisons une méthode de structure électronique SCC-DFTB qui permet de décrire plus finement le spectre vibrationnel du système qu'avec les champs de forces. La SCC-DFTB utilise des charges fixes atomiques pour exprimer la variation de la densité électronique. Ces attributions de charges se font avec des paramètres empiriques de partage de charge que nous avons déterminés pour reproduire l'interaction de différents dimères $E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O})$ et $E_{\text{int}}(\text{PAH}/(\text{H}_2\text{O})_n)$.
- Calcul, avec la méthode SCC-DFTB, des spectres harmoniques vibrationnels moyennés sur de nombreuses géométries disponibles pour différents couples PAH/glace. Nous avons pu dégager différentes tendances suivant le couple PAH/glace. Le spectre harmonique a pu être comparé à celui issu d'une dynamique à 10K et nous a ainsi permis de quantifier l'anharmonicité du système.
- Étude de l'influence de la structure de la glace et d'agrégats d'eau sur le potentiel d'ionisation des PAH. Pour pallier aux problèmes de self-interaction inhérents à l'utilisation de la fonctionnelle de la densité pour les systèmes chargés, la méthode C-DFTB a été employée pour calculer le potentiel d'ionisation vertical. Celui-ci est déterminé par la différence de l'énergie du système neutre et du système avec une charge positive imposée sur le PAH. Cette méthode a été validée par des calculs MP2.
- Étude d'états excités électroniques au niveau CASPT2 [7] afin de mettre en exergue l'effet des configurations sur la capacité de l'eau environnante à capter un électron (lié à l'affinité électronique de l'eau). L'intérêt est de pouvoir expliquer la capacité d'un PAH à perdre un électron suivant la structure de l'eau environnante. Un des intermédiaires de réaction pourrait être le transfert d'un électron du PAH à l'environnement. Ceci permettrait de

prédire les situations où le PAH céderait facilement un électron pour ensuite s'oxyder. À noter que les processus d'oxydation à partir du cation PAH n'ont pas été examinés durant cette thèse.

Pour présenter ces travaux, le manuscrit a été découpé en quatre chapitres :

Le chapitre 1 : «Introduction générale» présente le contexte général de la thèse et dans quel cadre astrophysique elle s'inscrit.

Le chapitre 2 : «Approches théoriques» , les outils utilisés pour l'approche multi échelles/multi méthodes élaborée pour comprendre l'interaction PAH/glace seront détaillés.

Dans la partie 3 : «Résultats», seront présentés :

- La construction des surfaces de glace (3.1.1).
- La manière d'attribuer les charges atomiques sur les PAH (3.2).
- Les adsorptions des PAH par dynamique classique avec l'approche champ de force (3.3).
- La paramétrisation nécessaire pour les charges SCC-DFTB (3.4.1).
- Les calculs de spectres harmoniques et de dynamique Born-Oppenheimer SCC-DFTB ainsi que leurs limitations (3.5.2).
- Les variations du potentiel d'ionisation vertical des PAH en fonction de leurs interactions avec les molécules d'eau (3.6).
- Nos résultats préliminaires sur les états excités de systèmes PAH/(H₂O)_n (3.7).

L'ensemble du travail de thèse sera résumé dans le chapitre 4 : "Conclusions et Perspectives".

Les perspectives faisant suite à ces travaux seront développées en fin de manuscrit.

1.1 Le milieu interstellaire et sa composition

Dans notre galaxie, la Voie lactée, la majeure partie de la matière compose les étoiles (90%) et occupe un faible espace [8]. Le volume restant entre les étoiles est défini comme le milieu interstellaire (**MIS**) et est composé de gaz et de poussière. Ce milieu est hétérogène tant en composition que dans son environnement physique (rayonnement, densité, température, etc.). De manière picturale, cette hétérogénéité se représente avec l'image des piliers de la création et sa variabilité de couleur traduit les différences de composition, d'émission et d'absorption suivant l'environnement.



FIGURE 1.1 – Image des Piliers de la création. Cette image est construite à partir des caméras du télescope spatial Hubble. Les colonnes sont longues de quelques années-lumière. Des étoiles se forment à l'intérieur des colonnes et elles sont érodées par le rayonnement ultra-violet et les vents solaires provenant des étoiles massives environnantes. Les piliers sont alors voués à la destruction. Image issue de <https://apod.nasa.gov/apod/ap150107.html> .

Structure du milieu interstellaire

La masse du milieu interstellaire est composée de 70,4% d'hydrogène, de 28.1% d'hélium et les 1.5% restant sont principalement l'oxygène, le carbone et l'azote. En moyenne 99% de cette masse est du gaz et les 1% restant de la poussière [8].

1.1.1 Le gaz

Le gaz interstellaire se trouve sous forme atomique et moléculaire. Le gaz atomique se retrouve dans la plupart des environnements interstellaires et circumstellaires (qui se situent tout autour d'une étoile). De plus, il est le principal outil d'observation pour l'étude des conditions physiques des régions atomiques neutres (émission à 21cm pour l'hydrogène atomique). L'hydrogène existe sous différentes formes chimiques et la différence en termes de température et de densité permet de distinguer trois milieux caractéristiques du gaz interstellaire :

Régions HII

Dans ces régions, l'hydrogène est sous forme atomique ionisée. La densité d'hydrogène est $n_H = [1 - 10^4] \text{cm}^{-3}$ et la température avoisine les 10000K. Ces régions sont proches des étoiles et présentes dans les nuages moléculaires. Ces zones protègent les autres milieux par absorption de photon d'énergie supérieure au potentiel d'ionisation de l'hydrogène (13.6 eV).

Régions HI

Dans les régions HI, l'hydrogène est sous forme atomique, principalement neutre. Il se trouve dans les nuages diffus ($n_H = 50 \text{cm}^{-3}$, $T=[10-100] \text{K}$) et l'espace inter nuage ($n_H = 0.1 \text{cm}^{-3}$ et $T = 10^4 \text{K}$), l'hydrogène peut aussi se trouver sous forme ionisée dans ce domaine).

Milieux denses et froids

Dans les milieux denses et froids ($n_H = 10^6$ et $T=[10-20] \text{K}$), l'hydrogène est surtout sous forme moléculaire. Ces régions sont plus denses et sont protégées des UV. Pour sonder le nuage moléculaire et avoir des informations sur la cinétique, température et pression du milieu, la

signature spectrale du CO est utilisée. Si la zone extrême est suffisamment proche d’une étoile, elle est irradiée par des photons UV et donne lieu à une chimie particulièrement riche. Cette zone d’interface est nommée région de photodissociation (*Photo-Dissociation Region* **PDR**). Nous dénombrons à ce jour plus de 150 molécules identifiées (allant de 2 à 13 atomes), par exemple le $HC_{11}N$. Dans la référence [9], la chimie du carbone interstellaire est détaillée. Par ailleurs, la présence de PAH, que ce soit dans le milieu diffus ou plus dense est admise, bien qu’aucune molécule de cette famille n’ait encore été identifiée. Récemment, le fullerène a été détecté dans des régions fortement irradiées par des photons UV ([10, 11, 12]), sa bande d’absorption électronique a été validée en laboratoire [13]. Le C_{60}^+ fut également détecté [14].

1.1.2 La poussière

La poussière est observée dans les différents lieux du MIS. Malgré sa faible quantité, elle semble jouer un rôle important dans de nombreux aspects de l’évolution du MIS. La poussière peut également contribuer au chauffage du gaz par effet photoélectrique. Son rôle est important dans la chimie du milieu étant donné qu’elle absorbe les photons énergétiques et qu’elle a aussi un rôle catalytique dans la formation/destruction d’espèces chimiques (voir les explications avec l’exemple de la glace d’eau présente sur des grains interstellaire (1.2)).

1.1.2.1 La courbe d’extinction

La présence de grains de poussière dans le MIS a été remarquée par l’extinction de la lumière des étoiles en arrière-plan. La courbe d’extinction représentée en figure 1.2 correspond à l’efficacité d’absorption de la lumière en fonction de la longueur d’onde. Ainsi, si l’on connaît le spectre source de l’étoile et le spectre observé, il est possible par problème inverse de remonter à la nature des grains traversés (densité, composition ...). De même, si l’on connaît la nature du milieu traversé, il est possible de remonter au spectre source. Ce problème est auto cohérent. Sachant que comme indiqué précédemment, le milieu du MIS n’est pas homogène, la courbe d’extinction 1.2 dépendra de la ligne de visée. Sur la courbe, nous observons le *bump* à la

longueur d'onde 2175Å qui dans la référence [15] est attribué aux PAH, mais dans [9] à des grains carbonés amorphes. De plus entre 4000 et 13200 Å, il y a plus de 200 DIBs (*Diffuse Interstellar Bands*), qui pour la plupart ne sont pas attribuées[16]. Des modèles permettent de faire le lien entre la constitution du milieu et la courbe d'extinction [17].

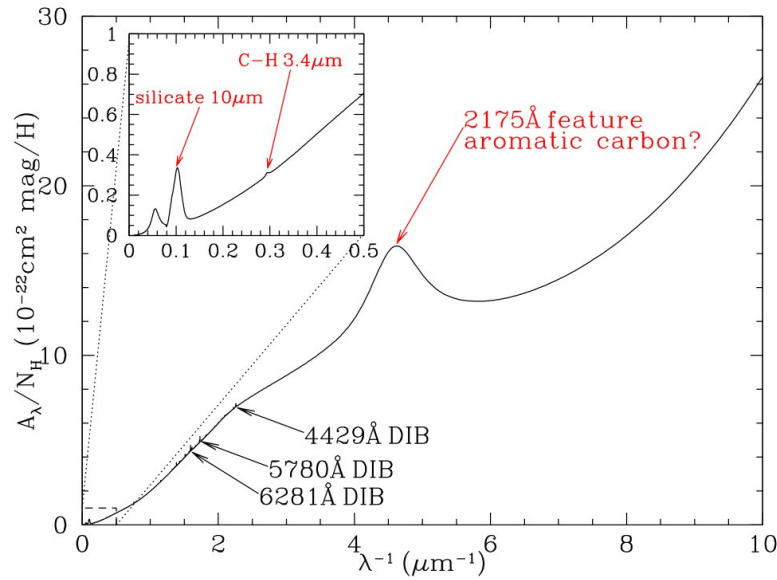


FIGURE 1.2 – Courbe d'extinction moyenne du MIS. Trois bandes interstellaires diffuses (DIBs) sont indiquées. La figure est extraite de [15].

1.1.2.2 L'émission de la poussière

L'énergie qui est absorbée par les poussières est principalement réémise dans les grandes longueurs d'onde de l'infrarouge. Sur la figure 1.3 se trouve un exemple de courbe d'émission pour le Petit Nuage de Magellan avec des populations de grains attribuées pour expliquer l'émission par le modèle présenté en référence [18]. En effet, les poussières composées de grains se distinguent par leurs tailles et compositions, ce qui a permis aux auteurs d'expliquer le profil d'émission IR en supposant 3 populations :

- Les gros grains (**BGs** pour *Big Grains*), de la taille de $0.1\mu\text{m}$ ont une capacité thermique élevée du fait de leur grand nombre de degrés de liberté vibrationnels. L'absorption d'un photon UV conduit à une faible élévation de leurs températures. Ces grains émettent dans l'infrarouge lointain ($15\mu\text{m}$ à 1mm) et submillimétrique. Ils ont une température avois-

nant les 10K et sont majoritairement constitués de silicate. Ils pourraient être recouverts de glace, de grains carbonés et autres mélanges de molécules.

- Les très petits grains (**VSGs** pour *Very Small Grains*), d'environ 10nm peuvent, après absorption d'un photon UV, avoir une température élevée du fait de leur petite taille, caractéristique propre au chauffage stochastique. Ces grains sont responsables du continuum d'émission relevé entre 20 et 80 μm . Ces derniers seraient principalement constitués de grains carbonés avec de possibles composants métalliques.
- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques, **PAH** sont constituées de cycles carbonés avec en périphérie des atomes d'hydrogène. La taille de ces grains composés de PAH serait d'environ 1nm.

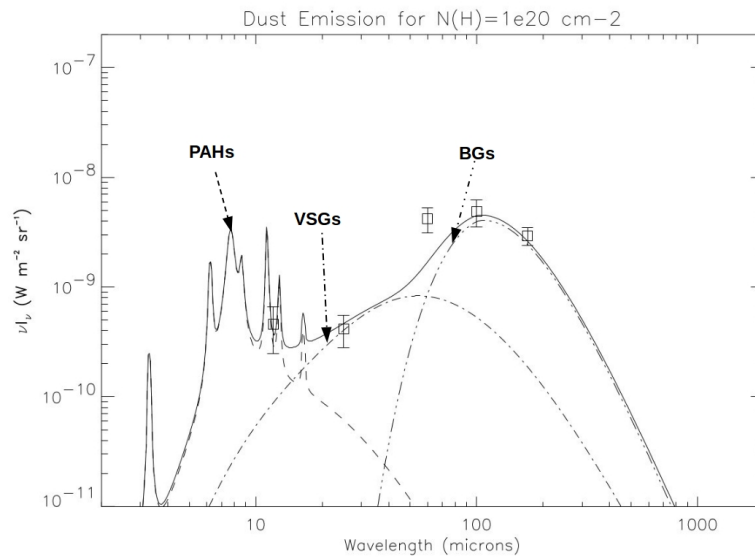


FIGURE 1.3 – Distribution spectrale d'émission moyenne du Petit Nuage de Magellan avec une attribution des populations de grains selon le modèle de Desert et al [18]. L'image est tirée de [19].

1.1.3 L'hypothèse des PAH

Les **PAH** forment une famille dont les molécules ont trois des quatre électrons de valence des atomes de carbone formant une liaison covalente (liaison σ) avec les atomes voisins. L'électron restant est situé sur une orbitale p perpendiculaire au plan de la molécule. Le recouvrement de ces orbitales p forme des liaisons π . Les électrons occupant ces orbitales sont délocalisés sur

l'ensemble des cycles ce qui confère une grande stabilité au système. Ceci caractérise l'aromaticité. La figure 1.4 montre les représentations moléculaires des PAH (le benzène n'est pas un PAH, mais est représenté dû fait de son aromaticité) modélisés durant ce projet. L'hypothèse

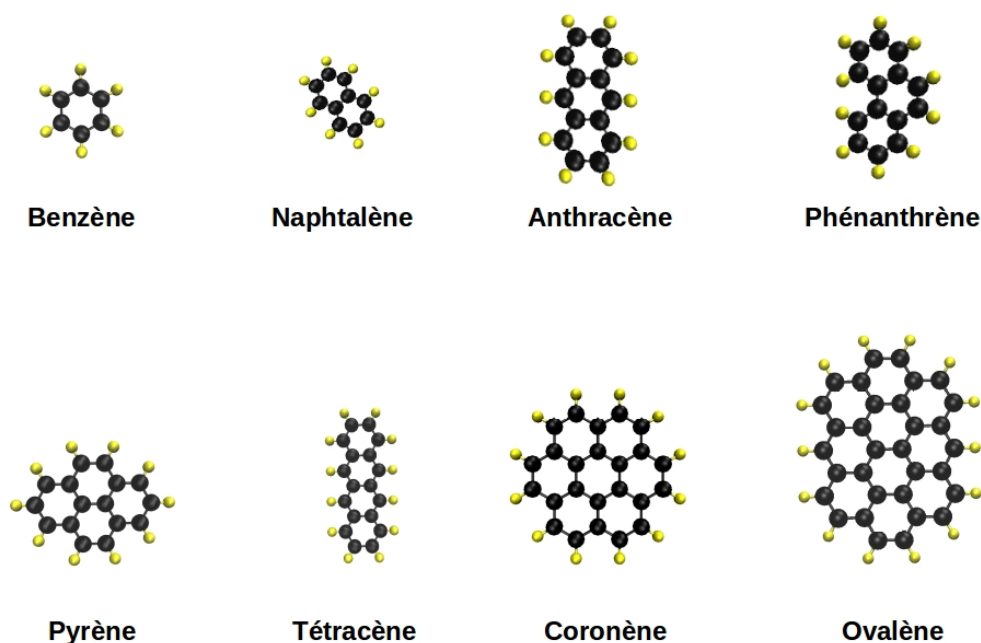


FIGURE 1.4 – Représentation moléculaire des PAH étudiés durant cette thèse.

de l'existence des PAH dans le MIS (et reste toujours une hypothèse à l'heure actuelle) fut formulée par Leger, Puget [1] ainsi que Allamandola et Tielens [2], pour expliquer l'émission de bandes jusqu'alors non identifiées (*unidentified infrared bands*, UIB) et elles furent alors renommées bandes infrarouges aromatiques (*Aromatic Infrared Band*, AIB). Les PAH seraient supposés responsables de l'émission des bandes comprises entre 3 et $15\mu\text{m}$ [1, 2], ce qui est en bon accord avec les bandes IR observées dans le MIS. De plus, un scénario de chauffage stochastique a été proposé expliquant que par l'absorption d'un photon UV, la température de la molécule puisse atteindre 1000K et limite ainsi les grains à des tailles nanométriques [20]. Les PAH vérifient justement ces propriétés. Puget et Leger [1] estiment que les PAH contiennent 50-100 atomes de carbone pour expliquer la courbe d'émission alors que Allain et al [21] fixent

une limite inférieure à 50 atomes de carbone, sinon sous rayonnement UV, les PAH plus petits se désintégreraient. Les PAH contribuent à chauffer le MIS par leurs émissions infrarouges. Les PAH pourraient aussi servir comme surface favorisant la formation de H₂ [22, 23].

1.1.3.1 Photophysique des PAH

Dans le milieu interstellaire, le PAH passe l'essentiel de son temps dans son état fondamental. Si un photon UV est absorbé, suivant l'énergie de ce dernier la molécule pourra s'ioniser, se dissocier ou être excitée vibrationnellement. L'absorption des photons UV par les PAH pourrait être à l'origine des DIBs. La figure 1.5 montre un schéma des processus permettant d'expliquer les transitions radiatives et non radiatives d'un PAH neutre. Grâce aux conversions internes, il est possible de dissiper l'énergie interne par cascade d'émission infrarouge, correspondant ainsi aux émissions des AIBs. Les PAH (neutres et ions) deviennent donc hautement excités vibrationnellement sous irradiation UV et convertissent cette énergie par émission de photons infrarouges [25, 26]. Ces phénomènes sont le plus souvent détectés dans les milieux diffus (les PAH sont alors isolés).

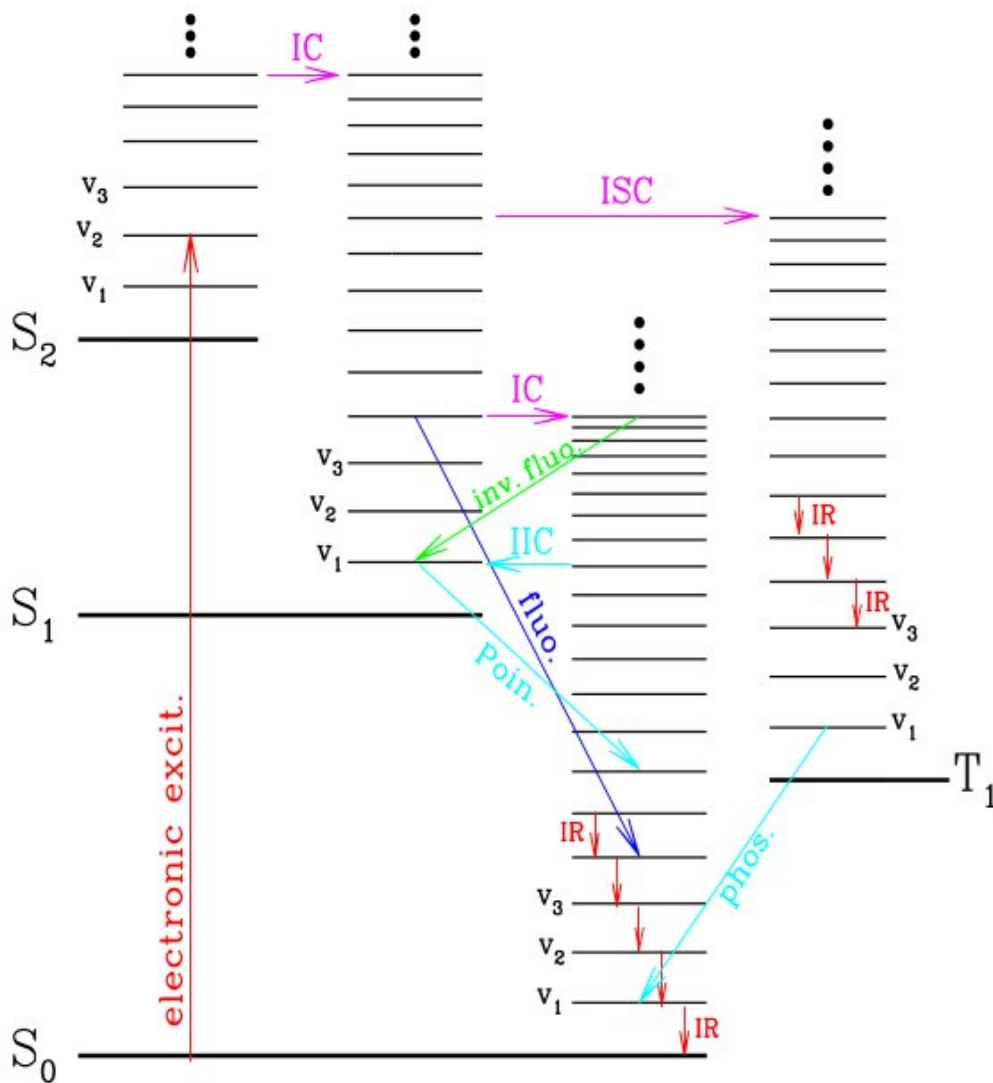


FIGURE 1.5 – Schéma des transformations de l'énergie d'un PAH ayant absorbé un photon UV. **IC** (*internal Conversion*) pour conversion interne, **ISC** (*intersystem crossing*) croisement inter système. Les états singulets électroniques sont notés S_0 , S_1 , S_2 et triplets T_1 , T_2 . Les états vibrationnels v_1 , v_2 , v_3 . Sous l'absorption d'un photon UV/visible, la molécule passe de l'état fondamental S_0 à un état S_n , qui est suivi par des transitions non radiatives IC, ISC, mais également des transitions radiatives telles que la fluorescence et phosphorescence. Il y a également des transitions électroniques inverses (l'état électronique est plus élevé après la transition) de Poincaré et de fluorescence inverse. Pour finir, les transitions vibrationnelles infra rouge existent et contribuent aux courbes d'émission des AIBs. La figure est tirée de [24]. Le détail sur les transitions est également présenté dans [24].

1.1.3.2 Bandes infrarouges

Les AIBs (*Aromatic Infrared Bands*) sont observées dans le spectre de nombreux milieux astrophysiques, tels que les PDRs [27, 28, 29] (*Photodissociation Regions*), les nébuleuses planétaires ou les disques protoplanétaires. Elles sont à priori associées aux émissions (et sont également responsables d’extinction) dans la plupart des objets galactiques et extragalactiques [30, 31]. Les bandes AIBs les plus intenses se situent et sont catégorisées comme suit [32, 33] :

Longueur d’onde μm	Nombre d’onde cm^{-1}	Modes
3.3	3050	Élongation C-H
6.2	1612	Élongation C-C
7.7	1298	Élongation C-C
8.6	1163	Flexion C-H dans le plan
11.3	885	Flexion C-H hors plan
12.7	787	Flexion C-H hors pan

Tableau 1.1 – AIBs avec leurs identifications extraites de [28].

Ces bandes sont émises au cours de cascades de refroidissement IR à la suite de l’absorption de photon UV. La figure 1.6 rapporte le spectre tel qu’observé [28] dans la Barre d’Orion et la nébuleuse planétaire NGC. Des variations dans les positions, largeurs des raies et intensités relatives des bandes sont observées, d’un objet d’étude à l’autre. Des auteurs [34, 35, 33, 36, 37] ont étudié les variations des émissions pour en extraire l’information sur l’évolution des espèces. En effet, dans [34] Rapacioli et al construisent un modèle de poussières comprenant trois composants (PAH, PAH⁺, petits grains) dont les proportions varient en fonction de la ligne de visée. En cohérence avec cela, le rapport des bandes évolue suivant que le PAH est ionisé ou non (PAH et PAH⁺), celui-ci peut alors être utilisé comme outil pour déterminer l’état des PAH dans le milieu. Pour appuyer ces propos, des calculs de structures électroniques [38] et des mesures en laboratoire [39] ont montré que le rapport des bandes à 7.7 et 11.3 μm est plus élevé pour les PAH ionisés que pour les neutres. Des auteurs [40] ont également calculé le spectre d’émission avec l’approximation harmonique (calcul des modes, capacité calorifique

...) avec trois familles de PAH différenciées par leur nombre de carbones (petit $c < 20$, moyen $20 < c < 40$, gros $40 < c < 90$) neutres et ionisés. Ils pointent ainsi les différences spectrales entre ces familles. Par exemple le rapport 11.2/12.7 augmente avec la taille du PAH. D'autres calculs [41, 42] ont été effectués pour des PAH de 24 à 130 atomes de carbones, compacts et irréguliers et ont permis de dresser une liste de bandes permettant de connaître la compacité du PAH, sa taille ainsi que sa charge, mais également son caractère azoté (voir conclusion de [42]).

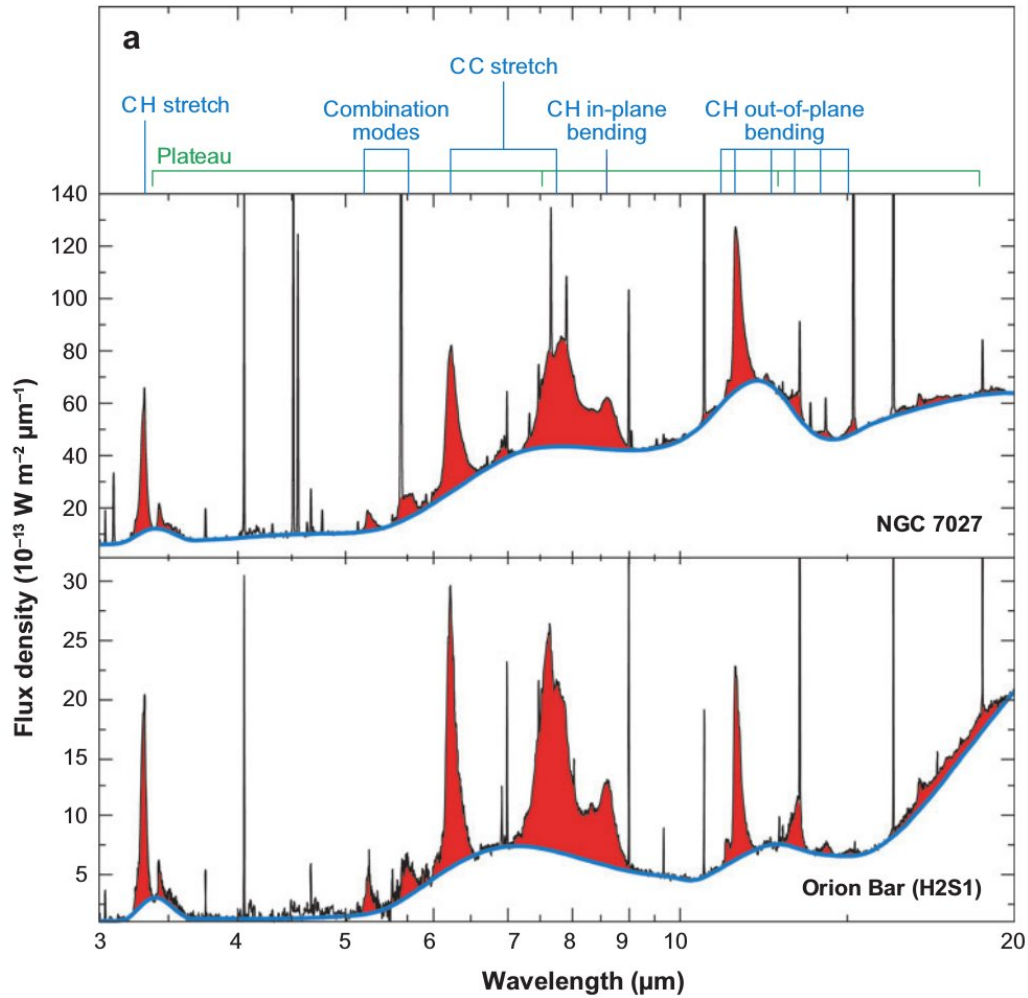


FIGURE 1.6 – Bandes infrarouges aromatiques **AIBs**, les données proviennent d’observations dans la Barre d’Orion et de la nébuleuse planétaire NGC 7027 avec le satellite infrarouge ISO. Les raies fines proviennent du gaz atomique ionisé. La figure est tirée de [28], qui est adaptée de [43].

1.1.3.3 Physico-chimie des PAH.

Dans les années 90, Serra et al [44] ont suggéré que les PAH peuvent efficacement se coordonner aux atomes métalliques, or Fe, Mg et Si sont à priori sous représentés dans la phase gazeuse du MIS. La complexation des PAH avec ces atomes de Fer expliquerait alors la déplétion de ces éléments.

Les PAH contiendraient 20% du carbone du MIS, [45, 31] mais leur abondance n'est pas clairement comprise. Ainsi, le fer pourrait jouer un rôle catalytique dans la formation des PAH. Comme expliqué précédemment, des études proposent la présence de très petits grains (**VSG** *Very Small Grain*) [34] qui pourraient provenir de l'agrégation de PAH dans des régions faibles en UV [46, 47] et les atomes de fer favoriseraient cette agrégation [48]. Des expériences de spectroscopie infrarouge ont été menées pour étudier les complexes fer/PAH et fer/PAH⁺ [49], les résultats couplés avec des calculs de structure électronique [50, 51] démontrent que ces complexes sont de bons candidats (plus de stabilité pour les complexes fer/PAH⁺) pour la formation des VSGs [52]. Par contre, la complexation avec du Si ne semble pas se faire [52].

Des calculs sur l'agrégation des PAH neutres ont été menés, pour le dimère de benzène [53, 54, 55, 56, 57, 58, 59] (CCSD, DFT, CCSD(T)), pour le dimère de naphthalène [60] (DFT/CCSD), les clusters de Benzène [61] (champ de force OPLS) et de coronène [62] (Van der Waals + charges fluctuantes), etc. Pour rechercher les structures minimales de systèmes de grandes tailles, la SCC-DFTB combinée avec une méthode de Monte-Carlo ou dynamique moléculaire et Parallel Tempering [63] est un outil adapté, au-delà du dimère de benzène, la méthode des «Coupled Cluster» n'est pas envisageable. Il est possible de déterminer les spectres IR anharmoniques pour ces systèmes avec la dynamique moléculaire Born-Openheimer dont les forces sont calculées avec la SCC-DFTB [64]. Une autre approche, basée sur la méthode ONIOM utilise plusieurs niveaux de calcul pour caractériser les spectres infrarouges harmoniques de gros systèmes [65]. Des études théoriques sur des agrégats chargés positivement ont également été réalisées [66, 67, 68]. Les études d'agrégats chargés sont difficiles à traiter théoriquement. Le transfert de charge est souvent mal décrit par les approches utilisées pour les grands systèmes et c'est pour cette raison que la méthode DFTB-VBCI a été développée [66], celle-ci est détaillée dans la partie théorique de ce manuscrit 2.2.2.5.5.

Cette bibliographie non exhaustive de l'existence des PAH seuls, ionisés, agrégés, complexés à des métaux montre l'intérêt que la communauté porte sur l'attribution des AIBs. Des études portent sur les modifications des PAH (comme l'inclusion d'azote [69], l'addition [70, 71] ou la soustraction d'hydrogène [72, 73, 74]) et leurs implications sur les spectres d'émission. Les spectres infrarouges d'absorption (ou d'émission) ont été simulés à l'aide de dynamiques moléculaires effectuées à une température fixée et par des approches statiques utilisant une description statistique [75, 76, 77]. Des auteurs dans [78] proposèrent que pour expliquer certaines contributions (6.2 et $6.3\mu m$) du spectre infrarouge, la poussière serait composée de PAH liés par des liaisons aliphatiques. La contrainte de chauffage stochastique exclut cependant les suies de trop grande taille. Dans [79], les auteurs décomposèrent des spectres d'observations (NGC7027 et la Barre d'Orion par exemple) en famille de composés de nature aliphatique ou aromatique. Ils proposèrent une structure type contenant des liaisons aromatiques, aliphatiques ainsi que des impuretés telles que l'oxygène, l'azote et le soufre.

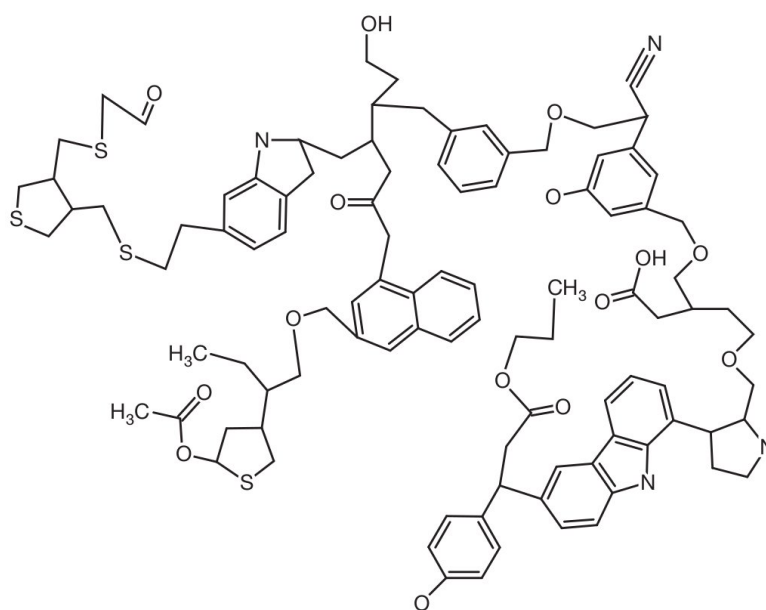


FIGURE 1.7 – Structure proposée à l'origine des bandes UIE (*Unidentified Infrared Emission*) ou renommées AIBs. La structure contient une centaine d'atomes de carbone et d'autres *impuretés* telles que de l'oxygène de l'azote et du soufre. Les auteurs [79] proposent qu'une nanoparticule puisse être composée de plusieurs structures analogues à celle-ci. Il reste cependant à vérifier que cette nanoparticule respecte la condition du chauffage stochastique. La figure est tirée de [79].

Une autre équipe [80] a utilisé des spectres de carbones amorphes hydrogénés (**HAC** *Hydrogenated Amorphous Carbon*) pour expliquer l'absorption des bandes à 3.4, 6.85 μ m. De futurs calculs de spectre d'absorption et d'émission pourraient donc porter sur les structures proposées afin de valider ce scénario, avec en première approche, un modèle de petits grains comportant des liaisons aromatiques et aliphatiques sans impuretés et une centaine d'atomes de carbone.

1.2 Les glaces interstellaires

Les planètes et les étoiles se forment dans les nuages interstellaires [81]. Ceux-ci sont constitués de gaz et de grains micrométriques réfractaires (tels que silicate et matière carbonée) qui s'assemblent par gravité. Dans les nuages denses, un manteau de glace peut se former autour des grains silicatés.

La glace : catalyseur pour la synthèse moléculaire

Le manteau glacé des grains interstellaires est constitué de différentes molécules [82]. Parmi ces dernières on peut compter, H₂O, CO, CO₂, H₂CO, CH₃OH et NH₃ avec H₂O le composant majoritaire [83]. On peut voir dans le tableau 1.2 tiré de [81], les abondances relatives des molécules constituant le manteau de glace. En prenant en compte plus de 5000 réactions chimiques [84, 85, 86, 87], des modèles d'évolution chimique dans les nuages ont été proposés. Dans cette, partie nous nous concentrerons sur le manteau glacé de ces grains et spécifiquement sur la glace d'eau ainsi que sa structure.

	dense cloud (Elias 16) ^b	low-mass YSO (Elias 29) ^c	high-mass YSO (W33A) ^d	comet (Hale– Bopp) ^e
H ₂ O ^f	100	100	100	100
CO	25	5	8	20
CO ₂	24	20	13	20
CH ₄		<2	2	0.6
NH ₃	<10	<7	15	0.6
H ₂ CO		<2	3	0.1–1
CH ₃ OH	<3	<4	17	2
HCOOH		<0.09	7	0.05
XCN ^g	<1.5	<0.2	6	

Tableau 1.2 – Composition de la glace dans différents milieux interstellaires exprimée en pourcentage de H₂O. Voir [83, 88]. ^b Étoile en arrière-plan derrière un nuage dans Taurus. ^c Une protoétoile de faible masse située dans le nuage moléculaire de Oph. ^d Un objet stellaire massif jeune situé dans une région HII d’un nuage moléculaire. ^e [89]. ^f L’abondance relative de H₂O par rapport à H₂ est typiquement de l’ordre de $\sim 5.0 \times 10^{-5}$ à $\sim 1.0 \times 10^{-4}$, [90, 91, 92, 93]. ^g C $\equiv$ N l’élongation peut être due à OCN- [94]. Tableau tiré de la référence [81].

L’abondance de l’eau dans le milieu interstellaire est difficilement explicable par les processus de collision en phase gazeuse c’est pourquoi il a été suggéré que la surface des grains pouvait favoriser les réactions. Oba et al [82] ont proposé que des processus réactifs peuvent conduire à la formation de molécule d’eau et ainsi de glace. Les auteurs valident ces processus par des études expérimentales de codéposition de molécules d’oxygène et d’atome d’hydrogène. Une autre étude produit les molécules HDO et D₂O par codéposition d’atomes d’oxygène et de deutérium et permet de valider l’hypothèse de formation de l’eau sur des grains dans les milieux denses et froids interstellaires [95].

Les processus chimiques qui ont lieu dans le manteau glacé se distinguent en deux types :

- Les processus énergétiques dus à des photons UV, des ions, des électrons.
- Les réactions de surface froide d’atomes neutres, de radicaux et de molécules sans l’injection d’énergie extérieure.

Comme à l’intérieur des nuages denses le rayonnement est faible, car les photons VUV (10 $\sim$ 200nm) sont absorbés en périphérie et pénètrent difficilement à l’intérieur, les processus de surface sont prédominants devant les processus énergétiques. À 10K, les atomes et molécules volatiles peuvent s’adsorber sans barrière d’énergie sur la surface de glace. La désorption chimique de molécule à la surface de la glace d’eau est peu efficace, mais encore mal comprise et

requiert une meilleure description des interactions des adsorbats avec la surface de glace. Des réactions de molécules et de radicaux adsorbés peuvent efficacement se produire sur la surface sans dissociation, la surface jouant le rôle de troisième corps qui absorbe l'énergie en excès [96]. Les réactions entre particules en phase gazeuse peuvent mettre en jeu une barrière qui est abaissée sous l'effet de la surface [97, 96]. De plus, il a été démontré expérimentalement que même des réactions avec des barrières peuvent se produire par effet tunnel [98]. On comprend l'importance des réactions de surface dans la formation de molécules dans le **MIS**.

Phase de la glace d'eau dans le milieu interstellaire

La forme structurale de l'eau présente dans le manteau des grains joue un rôle dans les réactions chimiques qui peuvent produire des composés organiques complexes. Les molécules d'eau déposées sur une surface forment différentes structures suivant la température. Dans le cas de déposition à basse pression, la glace est hexagonale et stable lorsque la température est supérieure à 170K ; la glace est cubique et métastable entre 130 et 170K, la glace est amorphe en dessous de 130K [99]. La glace amorphe comporte plusieurs phases, telle que de la glace basse densité et haute densité, que nous notons respectivement **LDA** (*Low Density Amorphous water*) et **HDA** (*High Density Amorphous water*). Nous reviendrons dans la partie «Résultats» sur la procédure de formation de ces deux glaces amorphes. Il existe de nombreuses autres phases de la glace (voir la figure 1.8), mais qui n'ont pas été étudiées durant cette thèse. Dans le milieu interstellaire se pose la question de savoir si la glace est cristalline, ou amorphe. Kouchi et al [100] ont montré que suivant le flux de molécules déposées et la température de celles-ci, un flux critique séparant la phase cristalline de la phase amorphe est calculé et ainsi, en fonction de la température et du flux du milieu, il est possible de connaître la phase de la glace (voir figure 1.9). Les auteurs concluent que la glace cristalline (dans les enveloppes circumstellaires et nébuleuses pré-solaires) peut être créée directement par déposition et non par changement de phase de la glace amorphe (contrairement aux conclusions d'une étude antérieure [101]). Avec ce modèle de température utilisé, les auteurs déterminent un rayon de 12UA (après saturne) au-delà duquel la glace formée est amorphe. Des observations couplées avec des calculs de transferts radiatifs [102] ont également montré que dans les enveloppes circumstellaires la

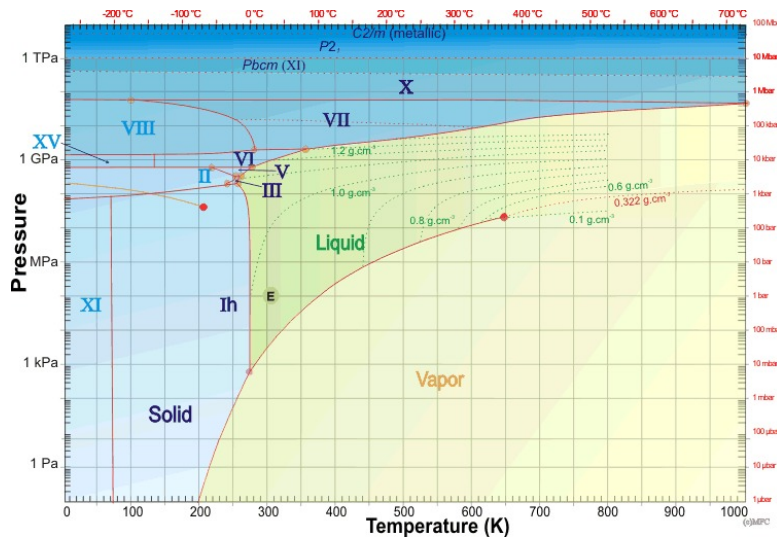


FIGURE 1.8 – Diagramme de phase de l'eau. Figure extraite du site http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_phase_diagram.html.

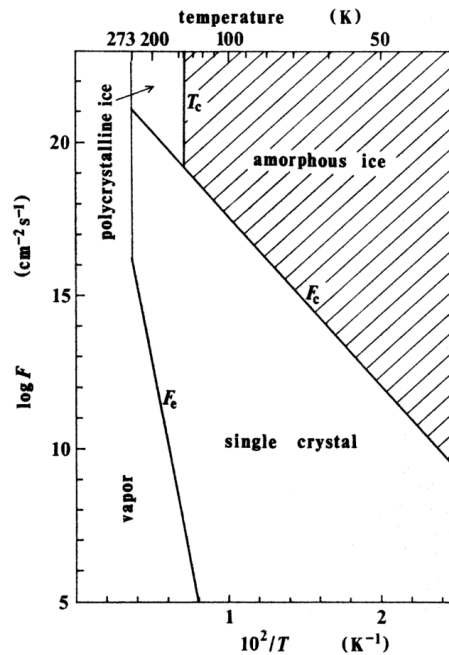


FIGURE 1.9 – Phase de la glace suivant les conditions astrophysiques. F_c est le flux critique. Les acronymes de PSN, CE et MC sont respectivement la nébuleuse solaire primordiale (*Primordial Solar Nebula*), l'enveloppe circumstellaire (*Circumstellar Envelope*) et le nuage moléculaire (*Molecular Cloud*). Image tirée de [100].

glace est cristalline. Toutefois, cet article de référence utilise de nombreux paramètres dont la validité est discutable dans les situations décrites. L'écluse et Robert [103] expliquent pourquoi l'eau provient d'éléments déjà condensés (comètes et météorites) et que l'eau n'était à priori pas présente dans les planétésimaux formant la terre. L'observable utilisé est le rapport D/H

présent sur terre. Cependant, les mesures in situ sur la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko remettent en cause ceci, car le rapport D/H est trois fois plus grand de celui présent sur terre [104]. Dans le cas où la glace serait amorphe, il reste à savoir quelle est sa porosité et sa structure locale (LDA ou HDA). Pour répondre à cette question, les astrophysiciens peuvent utiliser des spectres d'absorption extraits d'observations et les comparer à des spectres bien connus. Des expériences cherchant à reproduire ces spectres ont été menées [105, 82, 106]. Le paramètre utilisé pour caractériser la porosité de la glace est la signature spectrale IR de la liaison pendante O-H, c'est-à-dire d'un hydrogène qui n'a pas de liaison hydrogène avec l'oxygène d'une autre molécule (expliqué et étudié dans [107]). Oba et al [82] ont obtenu des spectres sans signatures de liaisons pendantes (voir fig 1.10), par une méthode de codéposition de O₂ et H. Ils concluent que la glace interstellaire pourrait ne pas être poreuse étant donné que les dangling O-H ne sont pas observés par les astronomes. Cependant, la mauvaise résolution dans ces longueurs d'onde limite la portée de ces conclusions. Notons que la glace formée par dépôt de vapeur d'eau

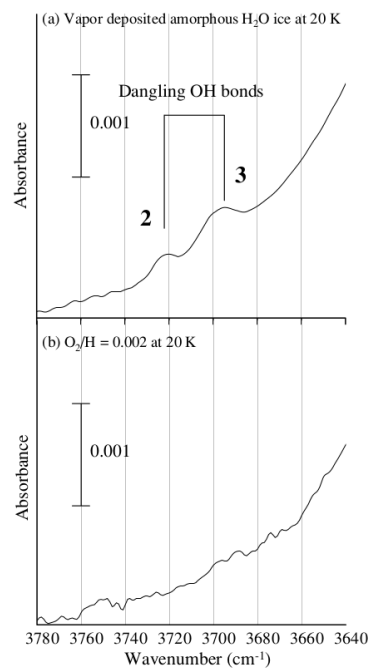


FIGURE 1.10 – Spectre IR de (a) glace amorphe d'eau produite par dépôt de vapeur à 20K et (b) produite par codéposition avec le rapport O₂/H = 0.002. Les bandes numérotées 2 et 3 correspondent à la coordination de la molécule d'eau ayant une liaison pendante O-H. Image tirée de [82].

sur un substrat est en général poreuse. Il paraît évident que les paramètres de dépôt tels que température du substrat, vitesse et angle du jet incident vont jouer un rôle sur la poro-

sité de la glace. La forme du spectre pour la vibration de la liaison O-H est similaire pour la glace créée par codéposition ou vaporisation, voir figure (1.11), avec pour seules différences les modes d'élongation O-H des danglings. Ajoutons que lorsqu'on irradie la glace poreuse avec des protons énergétiques, 200 keV à 15K, la porosité disparaît (ou plutôt les danglings O-H) [105], ce qui impliquerait que la glace soit plus dense dans les régions soumises aux irradiations. Par contre une autre étude par Bossa et al [106], impute l'absence de dangling O-H aux mesures qui seraient bruitées (ces pics ont toujours une faible intensité). De plus, il a été montré que la disparition des bandes des liaisons pendantes n'est pas nécessairement due à une absence de porosité étant donné que les liaisons pendantes disparaissent plus vite que la porosité du milieu [108].

On ne peut donc pas conclure sur la présence ou non de pores sur les grains interstellaires. Nous n'avons pas non plus d'informations sur la densité locale afin de savoir si la glace est HDA ou LDA et de même on trouve peu d'informations, sur la densité du substrat formé par codéposition [82]. De plus des études montrèrent qu'il est possible d'obtenir aussi de la glace HDA par déposition de film mince [109, 110, 111], ainsi les manteaux de glace des grains pourraient également être non poreux même s'ils ont été créés par déposition de molécule d'eau.

Cette introduction sur les glaces d'eau dans le milieu interstellaire nous montre l'intérêt de la communauté astrophysique pour les glaces d'eau. Il est encore difficile à l'heure actuelle de connaître exactement la structure de la glace dans le MIS suivant les conditions environnantes (LDA, HDA, Ih, polycristalline, poreuse), notamment en raison du faible signal dû aux liaisons pendantes. En effet, il manque des mesures avec une bonne sensibilité pour les nombres d'ondes supérieurs à 2000cm^{-1} [83]. Le lancement de la mission JWST (*James Webb Space Telescope*) devrait donner des spectres résolus pour une meilleure caractérisation de la glace [112].

Influence de la phase sur la réactivité de petites molécules

L'intérêt de comprendre, connaître la structure de la glace est que la surface de cette dernière peut agir comme catalyseur pour favoriser certaines réactions chimiques. En particulier, des calculs de trajectoires classiques suggèrent que la glace poreuse permet de former plus effica-

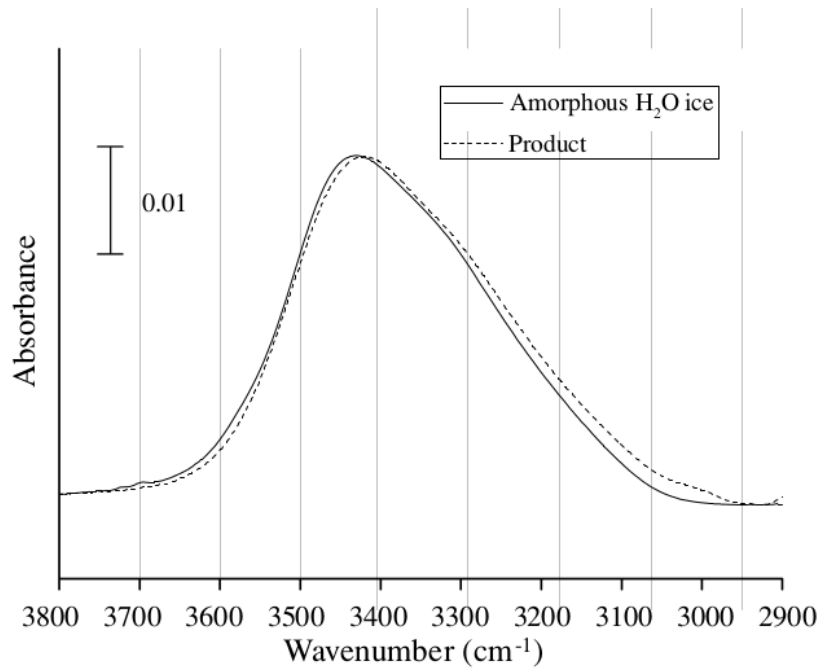


FIGURE 1.11 – Comparaison de spectre infrarouge de l'élongation de la liaison O-H pour la glace issue de la réaction avec O_2+H et la glace issue de codépositions à 20K. Image tirée de [82].

cement la molécule H_2 que sur de la glace cristalline ou non poreuse [113]. Dans cet article, le potentiel utilisé pour l'interaction H_2O/H_2O est le modèle TIP4P, alors très utilisé et pour l'interaction H_2O/H un potentiel calibré sur des calculs ab initio. Cette meilleure réactivité serait imputée à une meilleure adsorption de l'hydrogène sur la glace amorphe par rapport à la glace cristalline du fait d'un plus grand nombre de liaisons pendantes présentes à la surface. De plus, la diffusion, caractérisée par le coefficient de diffusion et la distance parcourue avant désorption, serait favorisée pour la glace amorphe par rapport à la glace cristalline. Les atomes d'hydrogène ont plus de chance de former une molécule H_2 par les processus de Langmuir–Hinshelwood et d'atomes chauds (*Hot Atom*). Ces différents processus réactifs de surface sont représentés en figure 1.12 pour la formation de molécule diatomique.

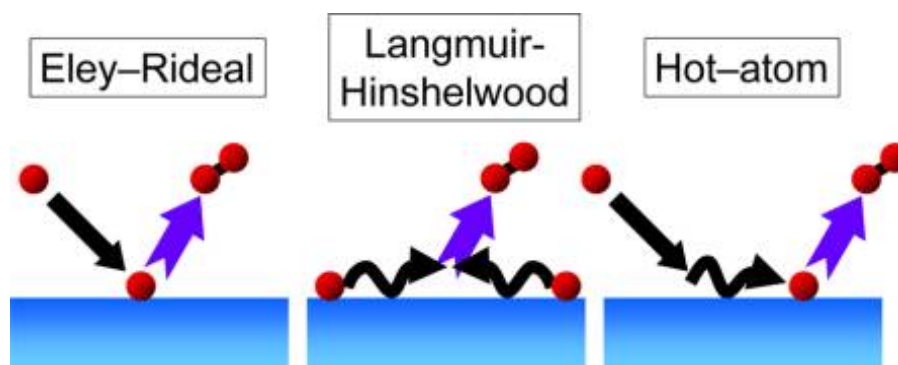


FIGURE 1.12 – Dans le mécanisme de Eley–Rideal **ER**, un atome ou molécule adsorbé sur la surface est frappé directement par la particule incidente venant de la phase gaz. Dans le mécanisme de Langmuir–Hinshelwood **LH**, deux espèces adsorbées diffusent sur la surface, se rencontrent et réagissent. Le mécanisme d’atome chaud **HA** est un processus intermédiaire entre le mécanisme **ER** et **LH**. Un des atomes est initialement piégé par la surface. Le second atome provenant de la phase gaz réagit avec l’espèce adsorbée suite à sa diffusion à la surface. Pour chaque processus, l’énergie en excès permet à la molécule de désorber. Image tirée de [81].

Cet exemple illustre le fait que l’état de surface de la glace peut avoir une incidence sur la réactivité des espèces adsorbées. Le couplage entre la molécule adsorbée et le substrat peut également modifier les bandes électroniques et vibrationnelles de la molécule incidente.

L’organisation des liaisons pendantes à la surface de glace d’eau modifie la diffusion des molécules adsorbées. Pour appuyer ceci, une étude de la diffusion d’une molécule d’eau adsorbée à la surface de glace hexagonale proton ordered et disordered a été réalisée [114] par la méthode "adaptive kinetic Monte Carlo method" [115] et a permis de montrer une nette diminution du coefficient de diffusion avec l’augmentation du désordre des liaisons pendantes O-H. La phase de la glace d’eau modifie aussi la diffusion des molécules dans le volume (et des molécules d’eau également). En effet, la diffusion des molécules NH_3 , CO_2 , CO et H_2CO dans de la glace LDA a été comparée par dynamique moléculaire classique [116]. Comme attendu, les molécules d’eau se déplacent plus facilement dans la glace amorphe plutôt que cristalline et la diffusion des solutés est à priori fortement liée à celle des molécules d’eau (coefficients du même ordre de grandeur).

Nous avons jusqu’à maintenant introduit l’intérêt de l’étude des PAH et de la glace dans le contexte astrophysique. Après avoir établi l’état de l’art des études concernant les PAH et la glace dans le contexte astrophysique, nous allons dans la section suivante présenter certains travaux qui abordent l’influence de la glace sur les propriétés des PAH.

1.3 Interactions PAH/glace

Comme déjà mentionnés précédemment, les PAH en phase gazeuse émettent dans l'infrarouge en réponse à l'absorption de photons UV. Cependant, dans les régions denses, l'émission par cascade IR est atténuée, car, d'une part, l'irradiation UV est plus faible dans la région dense et d'autre part, les PAH peuvent aussi servir de sites de nucléation sur lesquels d'autres molécules peuvent s'adsorber. Ainsi le PAH évacue l'énergie vibrationnelle sous forme de phonons avec le solide environnant, plus rapidement que le temps requis pour émettre un photon IR. Les PAH neutres ou chargés peuvent en effet former des agrégats de PAH ou bien des très petits grains (**VSGs**). À leur tour, les VSGs peuvent servir de noyaux de nucléation et ainsi être recouverts de glace. Un autre scénario suppose qu'un PAH individuel puisse s'adsorber sur un manteau de glace et être en surface ou bien emprisonné dans le manteau de glace comme pour d'autres molécules [117]. À priori, les PAH auront donc dans ces milieux des contributions à des bandes en absorption et non en émission [2, 32].

Influence sur le spectre d'absorption du couplage PAH/H₂O

Bouwman et al [118] détaillent les points pouvant justifier la présence des PAH dans les nuages moléculaires denses. En effet, les molécules aromatiques présentes dans les météorites sont deutérées comme les molécules présentes antérieurement dans un nuage dense froid [119]. Dans ces derniers, des bandes d'absorption infrarouge ont été attribuées (supposées) aux PAH telles que la bande $3.3\mu\text{m}$ (3030 cm^{-1}) [120, 121, 117, 80], à $6.2\mu\text{m}$ (1600 cm^{-1}) [80] et à $11.2\mu\text{m}$ (890 cm^{-1}) [122] et ces molécules sont à priori incluses dans des glaces d'eau (à différentes températures). D'après ces attributions, il y aurait de l'ordre de quelques pourcents de PAH par rapport au nombre de molécules d'eau [118]. Cependant, jusqu'à présent, ces bandes d'absorption n'ont pas été attribuées de manière claire. De nombreuses expériences ont été menées sur des PAH neutres et ionisés inclus dans une matrice de gaz inerte, [123, 124, 125, 126, 127, 128] mais ces attributions ne permettent pas de reproduire les observations dans un milieu dense. En effet, la glace d'eau n'a pas la même interaction que la matrice de gaz rare. Les interactions intermoléculaires modifient la position des bandes (bien que faiblement cependant), élargissent

celles-ci, et créent également de nouveaux modes résultant du couplage avec l'environnement. Ces effets ont motivé les études en laboratoire de spectroscopie IR de PAH neutre dans de la glace d'eau [129, 130, 131, 132]. Des études portant sur les cations PAH ont aussi été réalisées [133]. Dans tous les cas, le mélange avec l'eau rend difficile l'identification de la plupart des bandes, car la majorité des contributions des PAH sont *noyées* dans celles de la glace. Afin de pallier à ce problème, des études ont aussi été menées sur la glace deutérée par le groupe d'Allamondola [129], la deutération n'ayant pas d'influence sur les modes d'élongation, mais sur les modes de pliage hors plan. Ceci a permis de caractériser pour la première fois la bande à $3.25\mu\text{m}$ de la liaison C-H du pyrène dans de la glace d'eau. Cette étude [129] utilise le spectre UV pour quantifier le nombre de PAH et ainsi attribuer correctement la force de bande. À titre d'illustration, les bandes du pyrène dans de la glace d'eau normale ou deutérée sont reportées sur la figure 1.13. Avec les données du pyrène et en utilisant une extrapolation pour calculer les

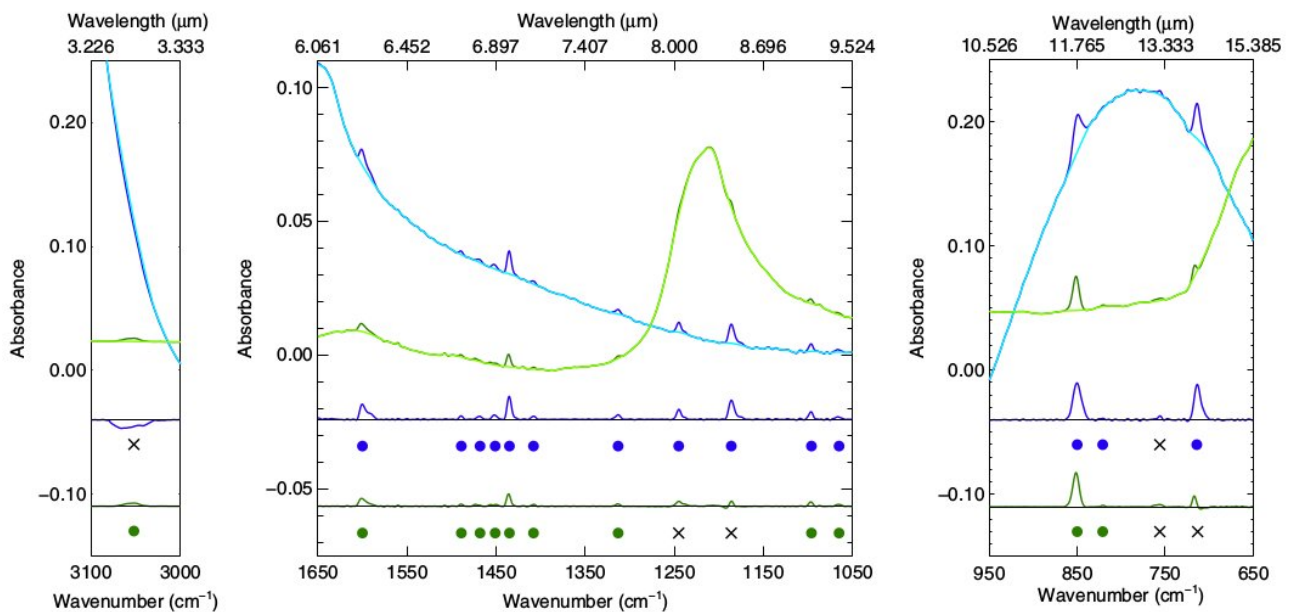


FIGURE 1.13 – Exemple de spectre de pyrène/ H_2O et pyrène/ D_2O (les contaminants ont été retirés). La figure est tirée de [129]. Les contributions de H_2O et D_2O sont respectivement en bleu et vert. Les spectres différentiels correspondent aux deux courbes du bas.

forces de bandes de PAH interstellaire avec un PAH contenant 50 carbones [28] et 22 liaisons CH (la moyenne pour les PAH avec 50 carbones) les auteurs [129] estiment que les PAH neutres dans la glace seraient responsables de 5 à 9% de l'absorption. Une autre étude par Bouwman et al [118] a montré que la position des bandes est faiblement affectée par l'environnement dans le

cas du pyrène dans la glace ou en matrice d'argon. Cette étude ne traite pas des bandes dont le nombre d'onde est inférieur à 1000 cm^{-1} dues au fort couplage avec l'eau. Les valeurs des intensités peuvent varier de 50% par rapport à [129] (néanmoins, la position des bandes est la même). Ce travail conclut également à un rapport PAH/H₂O de 1 : 60. Il n'est donc pas exclu que les PAH puissent être agrégés. En effet, pour des dilutions plus faibles, la détection des bandes PAH est difficile. Il est donc fastidieux de connaître l'effet dû à la matrice d'eau. Dans le tableau 1.3 nous avons référencé certaines bandes du pyrène dans la glace ainsi qu'en matrice d'argon, ces résultats étant extraits des deux références discutées avant [118, 129]. Cependant, de nombreuses bandes deviennent actives en présence de la glace (en effet, en phase gazeuse, certains modes ont une intensité nulle en raison de leur symétrie). La glace d'eau impliquera la croissance de bandes et un faible décalage de celles présentes en phase gazeuse. Les observations astrophysiques ont des changements plus importants et ainsi la variation des formes des spectres IR en fonction du milieu observé a peu de chance d'être due uniquement à de la glace d'eau. Néanmoins, un accroissement des données de l'influence de l'environnement sur les spectres est nécessaire pour avoir le modèle le plus juste et ainsi espérer par problème inverse remonter le plus fidèlement à la composition du MIS.

Ref [118] (PAH/H ₂ O) 15K	Ref [129] (PAH/H ₂ O) 30K	Ref [118] (PAH/Ar) 10K
1065.5	1066.07	-
1096.4	1096.46	1097.3
1136.6	-	-
1176.3	-	1164.5
1185.6	1186.10	1183.9
1244.0	1244.84	1243.0
1313.7	1313.49	1312.1
-	1407.86	-
1435.1	1435.60	1434.8
1452.0	1451.52	-
1468.4	1468.42	1471.0
1488.4	1488.79	-
1594.1	-	-
1600.5	1600.47	1604.0

Tableau 1.3 – Positions des bandes d'absorption (cm^{-1}) du pyrène extraites des références [118, 129] en matrice d'Ar ou dans la glace.

Influence de la glace sur la réactivité des PAH

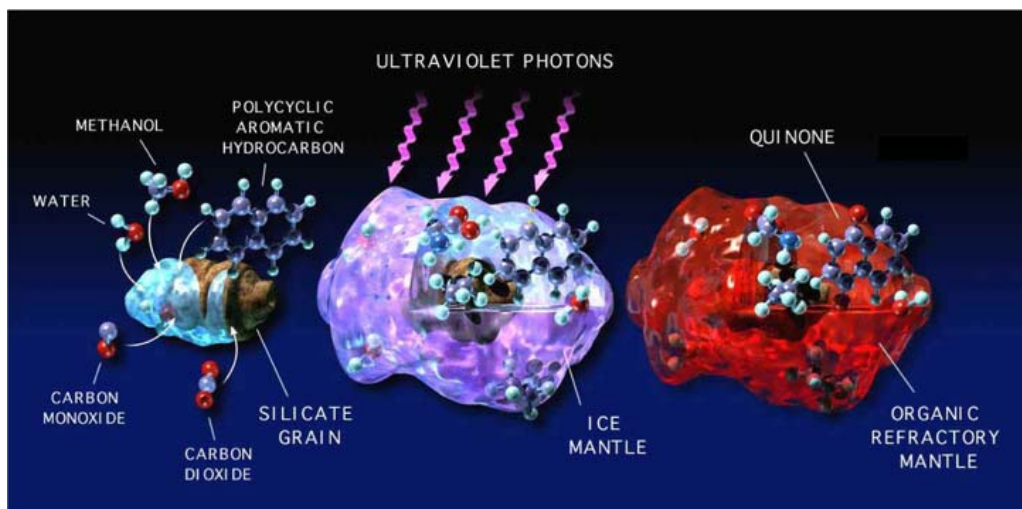


FIGURE 1.14 – Le modèle de Greenberg pour la formation et l'évolution chimique du manteau de glace d'eau. Le manteau croît par condensation des espèces en phases gaz sur le grain de poussière froid. Simultanément, des réactions de surface entre les espèces adsorbées ont lieu. Les radiations UV, ainsi que le bombardement cosmique impliquent une chimie complexe. Illustration tirée de [3].

Les grains composés d'eau et possiblement de PAH dans les nuages denses moléculaires peuvent être soumis aux bombardements de particules énergétiques et aux rayonnements UV [134]. Une illustration de ce phénomène est représenté sur la figure 1.14. L'étude des processus photochimiques a été réalisée dans le cas de PAH inclus dans de la glace d'eau et soumis à un rayonnement UV, pour le naphthalène [135], l'anthracène [136, 137], le pyrène [138] : les PAH se transforment en espèces oxygénées telles qu'en alcools, éthers, cétones, et quinones. Des études similaires portant sur le coronène ont été réalisées [139, 140, 141]. La figure 1.15 montre les produits identifiés dans le cas du coronène. À l'aide d'un suivi de spectroscopie UV, des expériences ont quantifié le nombre de PAH (également sa dilution dans la glace) et ainsi ont permis de suivre l'évolution cinétique des PAH parents [142, 143, 118, 144]. Le rapport PAH/H₂O étant aussi quantifié, les auteurs ont alors observé la variation de la réactivité en fonction de ce rapport, de la température de la glace, ainsi que sa phase [142, 118, 144]. Les processus chimiques activés par le rayonnement UV indiquent que les PAH avec de la glace d'eau pourraient contribuer à la chimie des grains glacés [145].

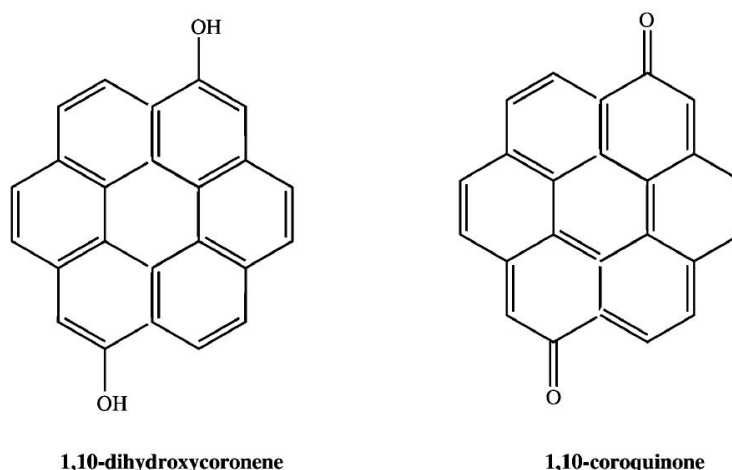


FIGURE 1.15 – Dihydroxycoronene and 1,10-coroquinone obtenus par l'irradiation UV-visible du coronène dans de la glace amorphe avec $\lambda > 235\text{nm}$. Figure tirée de [141].

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre astrophysique en support des expériences réalisées par l'équipe de J. Mascetti de l'université de Bordeaux pour répondre à la problématique suivante : peut-on expliquer l'influence de la glace sur l'absorption infrarouge des PAH et sur les différences de photoréactivité ?

Les expériences de J. Mascetti et J. Noble (les expérimentateurs de l'ANR) au sein de l'ISM visent à déterminer l'influence du type de glace sur les bandes infrarouges des PAH. La modélisation conduite dans le cadre de cette thèse consiste à créer des systèmes PAH/glace (voir la partie 3.3 pour l'étude sur l'adsorption de PAH à la surface de glace amorphe et cristalline) permettant de calculer des spectres d'absorption qui puissent être comparables aux spectres expérimentaux. Les résultats de ces spectres ainsi que de leurs comparaisons seront exposés dans la partie 3.5.2.

La photoréactivité (sous lampe UV avec $\lambda > 235\text{nm}$) a été également étudiée, les résultats préliminaires indiquent que les PAH dans la glace amorphe poreuse réagissent mieux que dans la glace cristalline.

Pour expliquer la réactivité des PAH, une question se pose : par quels intermédiaires réactifs les PAH passent-ils pour s'oxyder ? En supposant qu'ils soient cationiques, comment peuvent-ils perdre un électron alors que l'énergie d'irradiation est plus faible que le potentiel d'ionisation ? En effet, dans les expériences de Z. Guennoun et al [141] la longueur d'onde des photons est supérieure à 235nm. Des études expérimentales et théoriques [146, 147] ont conclu à un abaisse-

ment du potentiel d'ionisation par la glace, mais nos calculs (voir partie résultats sur l'influence de l'environnement sur le potentiel d'ionisation des PAH [3.6](#)) ne vont pas dans ce sens. Si tel était le cas, ces résultats n'expliquent pas la différence de réactivité entre glace amorphe poreuse, compacte et cristalline. Dans la partie «Conclusions et perspectives» [4.2](#) de ce manuscrit, nous dégagerons des pistes sur le processus passant par un état excité et permettant d'ioniser le PAH, comme partiellement décrit dans [[148](#)].

Chapitre 2

Approches théoriques

Cette thèse vise à étudier l'interaction PAH/glace de manière théorique et pour ce faire, nous avons adopté une approche multi-méthodes : nous explorons l'espace des phases avec des dynamiques moléculaires classiques en champ de force et pour la détermination de propriétés nécessitant une description explicite de la structure électronique telles que le spectre infrarouge et l'ionisation du PAH, nous utilisons la SCC-DFTB [4]. Nous présentons ainsi dans ce chapitre les éléments théoriques sous-jacents aux outils utilisés pour la réalisation de nos travaux.

2.1 Équations dynamiques

2.1.1 Équations dynamiques classiques

Pour commencer, nous raisonnerons sur une particule à titre illustratif. Afin de pouvoir calculer la trajectoire d'une particule (plus lourde que l'hydrogène) avec une vitesse de plusieurs ordres de grandeur inférieure à la vitesse de la lumière notée c , et en supposant la masse indépendante du temps, on introduit alors la deuxième loi de Newton :

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad (2.1)$$

Avec $\vec{F}$ la somme des forces sur la particule et $\vec{a}$ son accélération. Le potentiel V dans lequel est plongée la particule permet de calculer la force s'appliquant sur cette dernière, les forces du système sont supposées dériver d'un potentiel :

$$\vec{F} = -gradV \quad (2.2)$$

L'équation 2.1 devient :

$$m \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial^2 t} = -gradV \quad (2.3)$$

Avec $\mathbf{r}$ le vecteur position de la particule de masse m .

2.1.2 Équations dynamiques quantiques

Si la masse de la particule est faible, comme pour l'électron ou l'atome d'hydrogène alors la mécanique quantique devra être utilisée pour décrire l'évolution dynamique du système. De nouveau, si on suppose une vitesse faible (par rapport à c), l'équation de Schrödinger permettra de prédire le comportement de la particule. Néanmoins, il n'est pas approprié de parler de trajectoire, sachant que les systèmes quantiques ont une interprétation probabiliste et non pas déterministe comme pour la mécanique classique. L'équation de Schrödinger non stationnaire permet de décrire l'évolution dynamique de la fonction d'onde du système :

$$\hat{H}(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2.4)$$

H est l'opérateur hamiltonien. Il agira sur une fonction Ψ qui régit le comportement de la particule, $\hbar$ étant la constante de Planck réduite. Cette fonction représente la particule et son caractère ondulatoire. La grandeur observable directement est par exemple son amplitude au carré. La probabilité dP de trouver la particule dans le volume $d\mathbf{r}$ à la position $\mathbf{r}$ à l'instant t est :

$$dP(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} \quad (2.5)$$

$\hat{H}$ est la somme des opérateurs énergie cinétique $\hat{T}$ et potentielle $\hat{V}$.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{V} \quad (2.6)$$

Avec Δ le laplacien. Ce qui donne comme équation dynamique :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \Psi(\mathbf{r}, t) + \hat{V}(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.7)$$

2.1.3 Séparation des variables spatiales et temporelles

En supposant que l'opérateur énergie potentielle ne dépend pas du temps, l'hamiltonien et l'énergie du système sont indépendants du temps. La résolution de cette équation permet d'obtenir les états stationnaires du système ayant pour énergie la valeur propre $E(\mathbf{r})$ associée au vecteur propre $\Psi(\mathbf{r})$:

$$\hat{H}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

La fonction d'onde vérifiant bien l'équation 2.4 est alors de la forme $\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r})e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$.

2.1.4 Séparation des variables nucléaires et électroniques

Considérons à présent un système moléculaire composé d'électrons et de noyaux. L'hamiltonien comporte des termes d'attraction et répulsion couplant le mouvement des particules :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{T}_n \quad (2.9)$$

où $\hat{T}_n$ est l'opérateur énergie cinétique des noyaux n

$\hat{T}_e$ est l'opérateur énergie cinétique des électrons

$\hat{V}_{nn}$ est l'opérateur énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

$\hat{V}_{ee}$ est l'opérateur énergie potentielle d'interaction entre les électrons

$\hat{V}_{en}$ est l'opérateur énergie potentielle d'interaction entre les noyaux et les électrons

Les positions des noyaux et des électrons sont désignées respectivement par $\mathbf{R}$ et $\mathbf{r}$. L'équation 2.8 s'écrit alors comme suit :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.10)$$

La résolution analytique exacte de l'équation 2.10 avec l'hamiltonien 2.9 est impossible pour plus de deux particules. Il est alors nécessaire d'effectuer des approximations. Une d'entre elles se base sur la différence de masse entre les noyaux et les électrons ($\frac{mp}{me} \simeq 1836$). En effet, l'énergie cinétique classique d'un noyau est très inférieure à l'énergie cinétique d'un électron. Ceci conduit à l'approximation de Born-Oppenheimer, qui consiste à supposer les noyaux fixes par rapport aux mouvements des électrons. Il est alors commode de décomposer l'hamiltonien en partie électronique et nucléaire.

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \quad (2.11)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.12)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de ramener l'équation du système total à une équation purement électronique paramétrée par la position des noyaux, qui sera noté par l'exposant $\mathbf{R}$. :

$$\hat{H}_e^{\mathbf{R}}\Psi_k^e(\mathbf{r}) = E_k^e\Psi_k^e(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

Où $\Psi_k^e(\mathbf{r})$ et E_k^e désigne respectivement la fonction d'onde électronique et sa valeur propre associée. Dans cette situation $\mathbf{R}$ est un jeu de paramètres. Cette équation détermine l'état stationnaire du système électronique pour une configuration donnée des noyaux. Considérons que

la fonction d'onde totale puisse s'exprimer à l'aide d'un seul état électronique (supposons k), la fonction d'onde nucléaire $\chi_k(\mathbf{R})$ associée à l'état électronique k est obtenue par la décomposition suivante :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_k^{e\mathbf{R}}(\mathbf{r})\chi_k(\mathbf{R}) \quad (2.14)$$

Avec les conditions de normalisation suivantes :

$$\langle \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle = 1 \quad (2.15)$$

$$\langle \chi_k(\mathbf{R}) | \chi_k(\mathbf{R}) \rangle = 1 \quad (2.16)$$

$$\langle \Psi_k^{e\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \Psi_k^{e\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \rangle = 1 \quad (2.17)$$

Ci-dessous, la fonction d'onde $\Psi_k^{e\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ sera notée $\Psi_k^{e\mathbf{R}}$ pour simplifier les notations. La décomposition de 2.14 est elle même une approximation, mais permet d'obtenir l'équation nucléaire dans l'approximation adiabatique. En substituant 2.14 dans 2.10 et en multipliant cette équation par $\Psi_k^{e\mathbf{R}}(\mathbf{r})^*$, puis en intégrant sur l'espace des variables électroniques l'égalité suivante découle :

$$E_k^{e\mathbf{R}}\chi_k(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) + \langle \Psi_k^{e\mathbf{R}} | \hat{T}_n | \Psi_k^{e\mathbf{R}} \rangle \chi_k(\mathbf{R}) = E\chi_k(\mathbf{R}) \quad (2.18)$$

Avec le terme d'énergie cinétique $\hat{T}_n = -\sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$ le second terme de de 2.18 peut se développer comme une somme :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_k^{e\mathbf{R}} | \hat{T}_n | \Psi_k^{e\mathbf{R}} \rangle \chi_k(\mathbf{R}) &= \langle \Psi_k^{e\mathbf{R}} | \Psi_k^{e\mathbf{R}} \rangle \hat{T}_n \chi_k(\mathbf{R}) + \chi_k(\mathbf{R}) \langle \Psi_k^{e\mathbf{R}} | \hat{T}_n | \Psi_k^{e\mathbf{R}} \rangle \\ &\quad - \sum_{I=1}^M \langle \Psi_k^{e\mathbf{R}} | \nabla_I \Psi_k^{e\mathbf{R}} \rangle \nabla_I \chi_k(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

En utilisant la condition de normalisation de $\Psi_k^{e\mathbf{R}}$, l'égalité suivante est formulée :

$$\nabla_I \langle \Psi_k^{e\mathbf{R}} | \Psi_k^{e\mathbf{R}} \rangle = \langle \nabla_I \Psi_k^{e\mathbf{R}} | \Psi_k^{e\mathbf{R}} \rangle + \langle \Psi_k^{e\mathbf{R}} | \nabla_I \Psi_k^{e\mathbf{R}} \rangle = 2 \langle \Psi_k^{e\mathbf{R}} | \nabla_I \Psi_k^{e\mathbf{R}} \rangle = 0 \quad (2.20)$$

Le dernier terme de 2.19 est nul. L'équation 2.18 peut donc être écrite comme suit :

$$(\hat{T}_n + E_k^{e\mathbf{R}} + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) + \langle \Psi_k^{e\mathbf{R}} | \hat{T}_n | \Psi_k^{e\mathbf{R}} \rangle) \chi_k(\mathbf{R}) = E \chi_k(\mathbf{R}) \quad (2.21)$$

Born et Oppenheimer ont supposé que le terme $\langle \Psi_k^{e\mathbf{R}} | \hat{T}_n | \Psi_k^{e\mathbf{R}} \rangle$ peut être négligé, ainsi l'approximation de Born-Oppenheimer permet de décrire le mouvement des noyaux dans le potentiel d'un état électronique adiabatique par l'équation suivante.

$$(\hat{T}_n + E_k^{e\mathbf{R}} + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R})) \chi_k(\mathbf{R}) = E \chi_k(\mathbf{R}) \quad (2.22)$$

Ce développement est souvent utilisé pour les études portant sur un système dans l'état fondamental (ou pour un état excité bien séparé). Cette approximation est valable tant que les états électroniques sont séparés énergétiquement. Pour les autres situations, il faut développer la fonction d'onde du système comme une somme de produits de fonctions électronucléaires, ainsi des termes de couplage vibronique apparaissent entre les états électroniques. Ceci est détaillé dans la partie "dynamique non adiabatique" de l'ouvrage [149]. Durant cette thèse nous n'avons effectué que des dynamiques dans l'état fondamental, nous ne détaillerons donc pas le terme de couplage.

Dans la suite du manuscrit, nous nous placerons dans l'approximation de Born-Oppenheimer et de plus nous traiterons les trajectoires de manière classique (voir équation 2.1), comme nous nous intéresserons à des molécules massives (la plus petite étant la molécule d'eau). Cependant, il est connu que les effets nucléaires quantiques doivent être pris en compte ([150]), mais le coût de calcul nous impose de traiter classiquement les noyaux. Grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, nous pouvons calculer les forces s'appliquant sur les molécules 2.2 à l'aide de l'expression de l'énergie potentielle du système dans son état stationnaire électronique $E_{pot}(\mathbf{R})$. En effet, l'énergie potentielle du système (dans l'état électronique k) dépend paramétriquement de la position des atomes $\mathbf{R}$ grâce au découplage de la dynamique des noyaux et des électrons :

$$E_{pot}(\mathbf{R}) = E_k^{e\mathbf{R}} + V_{nn}(\mathbf{R}) \quad (2.23)$$

2.2 Calculs des énergies et des forces

Comme nous l'avons présenté dans la partie 2.1, nous devons calculer les forces (et ainsi leur somme) s'appliquant sur une particule pour prédire sa trajectoire. Dans cette section, nous nous efforcerons d'expliquer les différentes méthodes pour calculer ces forces. La contrainte principale pour le choix de la méthode est le nombre de degrés de liberté dans le système d'intérêt. Plus le système est de grande taille, plus il est nécessaire d'introduire des approximations dans le calcul de l'énergie et des forces.

2.2.1 Approche champ de force

Dans l'approche champ de force, nous ne ferons pas la distinction entre les noyaux et les électrons. Nous considérons des atomes, des molécules. Les forces s'appliquant sur la particule d'intérêt sont des fonctions paramétrées de manière à ce qu'elles ne dépendent que de la position des atomes environnants. Les forces ont été construites pour reproduire des propriétés macroscopiques de cette particule (volume, maille cristalline, mode de vibration, etc.) ou pour reproduire au mieux des énergies et géométries de clusters obtenues par des calculs incluant la corrélation électronique. Le défi de ces approches est de pouvoir reproduire les propriétés macroscopiques et microscopiques.

Une particule voit son potentiel d'interaction varier suivant son environnement. Les fonctions décrivant les potentiels et les forces doivent donc être différentes suivant le système environnant. Ainsi un atome au sein d'une molécule aura des fonctions d'interaction différentes suivant le groupe fonctionnel auquel il appartient. Par exemple, cet atome forme-t-il une liaison simple, double, avec quel atome forme-t-il la liaison (hydrogène, carbone, oxygène, azote)? Lors de la construction de la géométrie, il faudra alors dire à quelle molécule l'atome appartient, et quel type de liaison il a avec les atomes voisins. Dans la partie 2.2.1, les différentes fonctions qui permettent de décrire les liaisons correspondant aux termes liés seront détaillées. Les forces entre les atomes éloignées (au sein de la même ou différente molécule) seront nommées forces non liées. Pour la suite, les énergies potentielles associées à ces forces seront rapportées. L'éner-

gie potentielle totale d'un atome le liant à son environnement par un champ de force (FF) sera notée E_{FF} . E_{FF} se décompose en termes liés et non liés :

$$E_{FF} = E_{\text{nonliée}} + E_{\text{liée}} \quad (2.24)$$

2.2.1.1 Énergies liées

Il y a différents types d'énergies liées : l'énergie d'élongation, l'énergie de torsion, l'énergie de flexion. Par commodité, nous utiliserons les notations anglaises des termes de liaison. Ainsi seront notés pour l'élongation, flexion, torsion respectivement stretching (str), bending (bend), torsion (tors). Le terme d'énergie liée se décompose comme suit :

$$E_{\text{liée}} = E_{\text{str}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{tors}} \quad (2.25)$$

Sur la figure 2.1 sont représentés les différents termes des interactions liées. Dans les paragraphes suivants, nous détaillerons ces derniers.

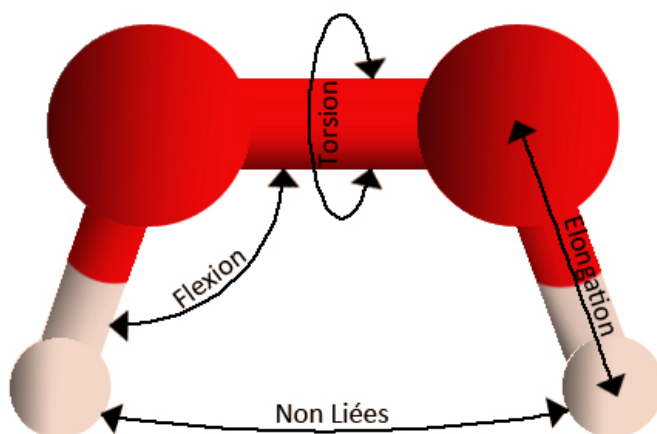


FIGURE 2.1 – Illustration des termes de l'énergie potentielle du champ de force.

2.2.1.1.1 Énergie d'élongation

L'énergie d'élongation est l'énergie qui permet de décrire une liaison chimique entre deux atomes. Prenons A et B pour cet exemple. R_{AB} est la distance entre A et B. En effectuant

une expansion de Taylor, si l'on suppose que l'on décrit la liaison autour de sa valeur à l'équilibre R_{AB}^0 (sa dérivée partielle première suivant la coordonnée de liaison est donc nulle) et que son énergie à l'équilibre est nulle, le terme E_{str} est alors :

$$E_{str} = k_{AB}(R_{AB} - R_{AB}^0)^2 = k_{AB}(\Delta R_{AB})^2 \quad (2.26)$$

L'énergie est exprimée dans l'approximation harmonique. Cette approche n'est pas correcte pour des distances loin de l'équilibre. Le potentiel de Morse permet en revanche de correctement décrire la limite de dissociation en plus de la forme du puits.

$$E_{Morse}(\Delta R_{AB}) = D(1 - e^{-\alpha \Delta R_{AB}})^2 \quad (2.27)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{k}{2D}}$$

D représente l'énergie de dissociation. Sur la figure 2.2a, l'exemple de l'énergie de liaison d'un hydrogène appartenant à une molécule de méthane est tracé. On observe que le potentiel qui reproduit le mieux le comportement est le potentiel de Morse. Les légendes P2 et P4 correspondent aux degrés avec lesquels l'interpolation de Taylor a été menée. Par contre, sur la figure zoomée 2.2b, le développement harmonique suffit pour le fond du puits, et l'ordre 4 est comparable au potentiel de Morse dans cette situation.

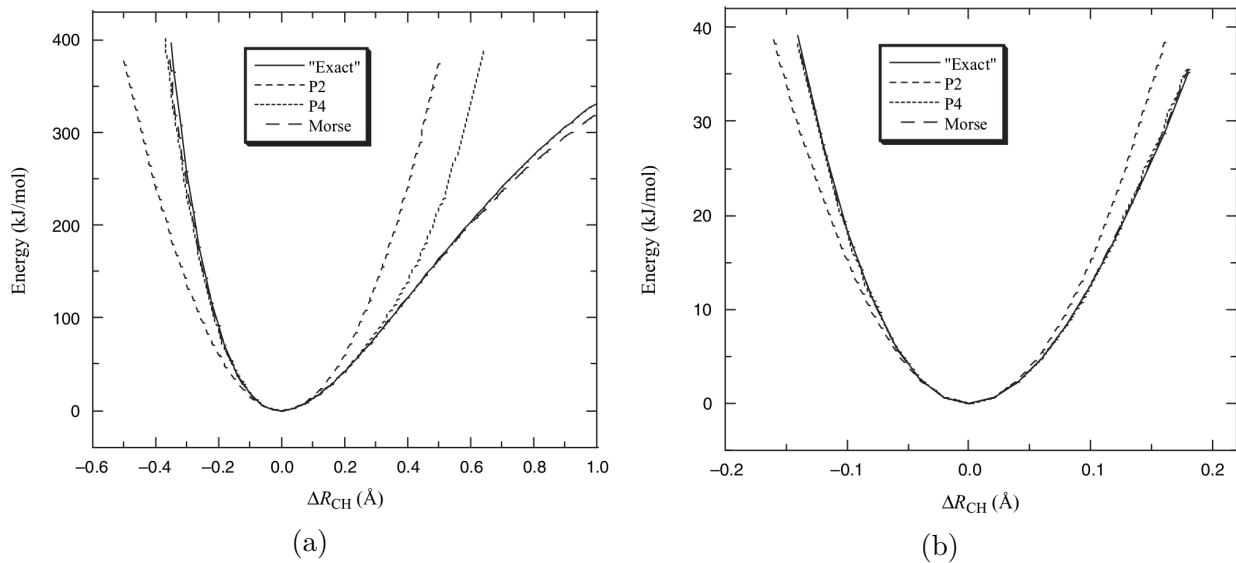


FIGURE 2.2 – L'énergie d'élongation de la molécule CH_4 . Les figures sont extraites du livre [151].

Le choix entre les différentes formes de potentiels se fera en fonction de l'énergie cinétique moyenne des molécules et ainsi du niveau de détail de reproduction de la courbe de dissociation nécessaire. Il est usuel de prendre pour l'élongation, un développement à l'ordre 2 avec pour paramètres la longueur à l'équilibre et la raideur, comme explicité dans l'équation 2.26. La plus grande approximation vient du fait que la courbe d'élongation C-H changera suivant la molécule dans laquelle elle se trouve. En effet, la distance du puits et sa profondeur peuvent être modifiées. La transférabilité du modèle devra toujours être remise en question. Si la production des trajectoires avec champ de force vise à étudier les spectres d'absorption vibrationnels, un soin particulier devra être porté sur la modélisation de ces interactions.

2.2.1.1.2 Énergie de flexion

L'énergie de flexion, E_{bend} , est l'énergie nécessaire pour faire varier l'angle formé par trois atomes A-B-C. Une liaison d'élongation (chimique) existe entre A et B, puis B et C. Comme pour l'élongation, le potentiel est un développement de Taylor autour de l'angle d'équilibre θ_{ABC}^0 . Généralement, le développement s'arrête à l'ordre 2. Dans cette formulation se trouvent deux paramètres pour la flexion. L'angle d'équilibre θ_{ABC}^0 (au fond du puits) et la raideur k_{ABC} . Suivant la molécule et les atomes voisins, ces paramètres évoluent.

$$E_{bend} = k_{ABC}(\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0)^2 \quad (2.28)$$

De nouveau, le développement de Taylor pourrait être effectué à des ordres supérieurs. Sur la figure 2.3 extraite de [151] est reportée l'évolution de l'énergie de flexion suivant l'ordre du développement de Taylor. Sur la figure 2.3 l'indice de P est l'ordre du développement de Taylor. À noter que la courbe P3' a en plus de P3 sa dérivée première nulle à 180°. Cependant l'énergie nécessaire pour déformer l'angle de quelques degrés varie de façon importante. Cela implique que l'approximation harmonique est suffisante pour la plupart des études, tant que l'on est dans une zone inférieure à 50kJ/mol au-dessus du minimum.

2.2.1.1.3 Énergie de torsion

Prenons maintenant quatre atomes A-B-C-D. La rotation de A-B et C-D autour de la liaison

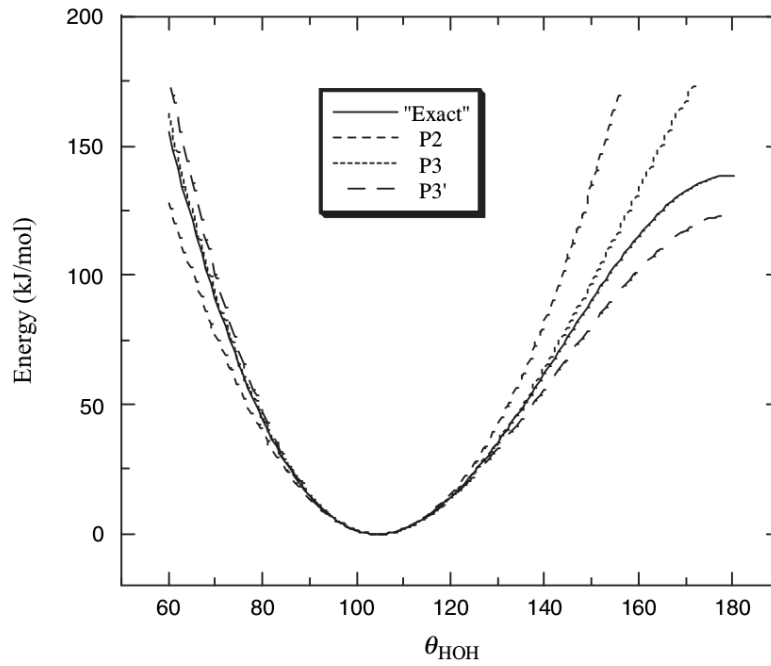


FIGURE 2.3 – Flexion de la molécule H_2O . La figure est extraite du livre [151].

B-C est un terme de liaison. L'angle de torsion ϕ est défini comme l'intersection du plan ABC et BCD. Cette énergie de torsion doit aider à décrire l'énergie de rotation autour de B-C. Néanmoins, cette énergie de rotation a des contributions venant des interactions non liées entre A et D (interaction coulombienne et de van der Waals). C'est la somme des contributions liées (de torsion) et non liées qui définit l'énergie de rotation (ou barrière). L'énergie de torsion doit être de période 2π . Pour avoir cette périodicité E_{tors} se développe comme une somme de cosinus.

$$E_{tors}(\phi) = \sum_{l=1} C_l \cos(l \times \phi) \quad (2.29)$$

Suivant la situation, la périodicité de cette torsion sera différente. Par exemple, pour l'éthane, du fait de sa symétrie avec les hydrogènes, la fonction doit être de période 120° . Seulement les C_l avec un l multiple de 3 ne seront pas nuls. La différence pour reples proche de la vitesse de la lumière, nous pouvons introduire la transformation de Lorentz et la masse effective de la particule sera alors : résumer cette torsion sera donc le nombre de cosinus, leurs périodes, amplitudes, et la façon de les combiner. Pour les alcanes les fonctions de Ryckaert-Bellemans peuvent être utilisées :

$$E_{tors}(\phi) = \sum_{l=0}^5 C_l \cos(l \times \phi)^l \quad (2.30)$$

On peut ajouter des constantes pour traduire l'énergie suivant la périodicité comme dans le cas de l'éthylène (voir l'équation 2.31).

$$E_{tors}(\phi) = 0.5(C_1[1 + \cos(1\phi)] + C_2[1 - \cos(2\phi)] + C_3[1 + \cos(3\phi)]) \quad (2.31)$$

Sur la figure 2.4 est tracée l'équation 2.31

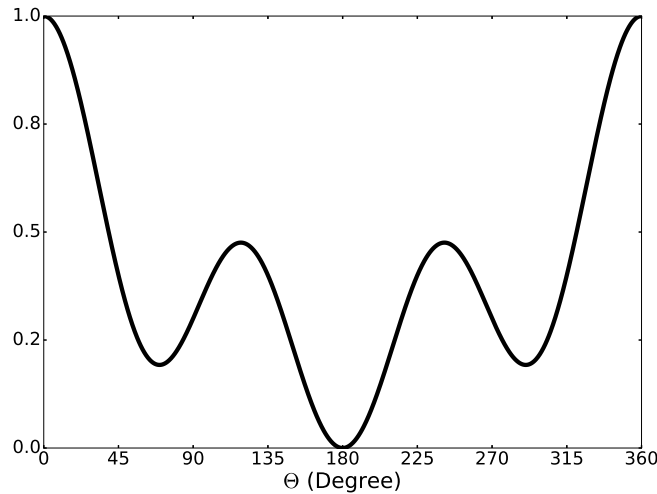


FIGURE 2.4 – Énergie de torsion de l'éthylène en fonction de l'angle pour $C_1 = 0.5$ $C_2 = -0.2$ et $C_3 = 0.5$. Les C_i sont en unité arbitraire.

Une des difficultés est que suivant l'origine des paramètres, il faudra annuler ou pas l'interaction non liée entre A et D. Les utilisateurs des champs de force devront être vigilants quant aux combinaisons de paramètres lors de leurs utilisations. Un bon moyen reste de réaliser une courbe de rotation et de comparer aux valeurs ab initio. Généralement, les paramètres de torsion sont les derniers déterminés dans la construction du champ de force.

2.2.1.2 Énergies non liées

Dans la partie 2.2.1.1, nous avons introduit les fonctions permettant de décrire les interactions entre les atomes au sein d'une même molécule. Dans cette section les interactions seront décrites entre deux atomes A et B étant suffisamment éloignés pour être considérés comme non liés. Les énergies non liées sont d'origine coulombienne notées (coul), de polarisation (pol) de type

dispersion noté (disp) et de type répulsion (rep) regroupé dans le terme E_{rd} :

$$E_{nonliées} = E_{coul} + E_{pol} + E_{disp} + E_{rep} = E_{coul} + E_{pol} + E_{rd} \quad (2.32)$$

Nous n'aborderons pas d'autres types de potentiel prenant en compte des effets multicorps complexes et nécessitant un grand nombre de paramètres. Dans la suite les termes des interactions non liées seront explicités plus en détail.

L'interaction entre atomes peut être décrite par une somme d'une interaction de répulsion et dispersion (E_{rd}). Certains auteurs la nomment interaction de van der Waals, [151, 149] mais cette décomposition n'est pas utilisée de manière générale. Afin d'éviter toute confusion, le terme d'interaction de van der Waals pour décrire l'interaction entre deux atomes d'argon (par exemple) ne sera pas utilisé. L'interaction E_{rd} est nulle à grande distance (atomes séparés) et devient très répulsive à courte distance, ceci est dû à l'interpénétration des nuages électroniques et implique son caractère répulsif. Cette interaction E_{rd} est la somme des contributions dispersives et répulsives :

$$E_{rd} = E_{rep} + E_{disp} \quad (2.33)$$

Énergie de dispersion

La dispersion dans notre cas sera l'énergie attractive entre deux multipôles induits, c'est une interaction de type London. Les interactions dipôle-dipôle permanents (contribution de Keesom) seront, elles décrites par des charges fixes. La dispersion décroît en $\frac{1}{R_{AB}^6}$, avec R_{AB} la distance entre les atomes A et B, l'interaction est attractive. Il faut ajouter que lorsque nous parlons d'énergie potentielle ou abusivement de potentiel, ceci correspond au travail fourni pour aller de l'infini à R_{AB} . Celui-ci se formule de la façon suivante :

$$E_{disp} = -\frac{C_{AB}}{R_{AB}^6} \quad (2.34)$$

Énergie de répulsion

L'interaction de répulsion est de courte portée et empêche les atomes de s'interpénétrer. Il n'est pas possible de déterminer la forme de la fonction de l'interaction répulsive sans résolution de

l'équation de Schrödinger. La seule certitude est qu'elle doit être nulle quand R_{AB} est infini, mais également que la répulsion doit tendre vers zéro plus rapidement que la dispersion. L'une des répulsions les plus populaires est une répulsion en $\frac{1}{R_{AB}^{12}}$.

Ceci introduit l'interaction de répulsion-dispersion Lennard-Jones (noté LJ) utilisée pour son faible coût numérique. Elle est la somme de la dispersion et de la répulsion 2.35 :

$$E_{LJ}(R_{AB}) = 4\epsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{R_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{R_{AB}} \right)^6 \right] \quad (2.35)$$

Où σ_{AB} correspond à la distance entre A et B pour laquelle l'énergie est nulle. L'énergie est minimale pour $R_{min} = 2^{\frac{1}{6}} \times \sigma_{AB}$ et égale à ϵ_{AB} sur la figure 2.5, un exemple d'interaction entre deux atomes d'Argon est tracé. La puissance de 12 n'est présente que pour améliorer le temps de calcul. Une puissance de 9 ou 10 donnerait de meilleurs résultats. En effet, la répulsion en puissance de 12 est souvent trop brutale. Cette dernière est due à l'interpénétration

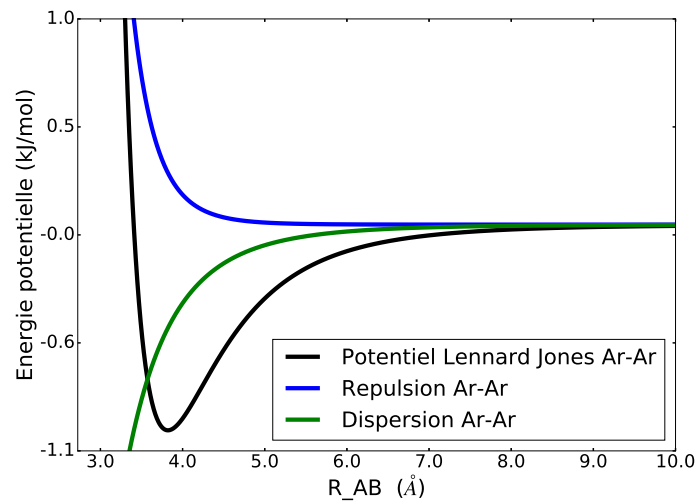


FIGURE 2.5 – Potentiel de Lennard-Jones pour l'interaction Ar-Ar.

des fonctions d'ondes électroniques et parce que la densité décroît exponentiellement pour l'atome d'hydrogène, prendre une fonction exponentielle pour décrire la répulsion fait sens. On se retrouve alors avec une interaction connue sous le nom de Buckingham [152].

$$E_{buck}(R_{AB}) = ae^{-bR_{AB}} - \frac{C}{R_{AB}^6} \quad (2.36)$$

2.2. Calculs des énergies et des forces

Dans 2.36 a et b sont des constantes de la fonction répulsion. Sur la figure 2.6 sont tracées les courbes d'interactions d'argons avec un potentiel de Lennard-Jones et Buckingham. Les paramètres de Lennard-Jones (LJ-ar) sont tirés de [153]. Les paramètres de Buckingham ont été obtenus par ajustement pour reproduire le puits du potentiel, i.e en multipliant par un scalaire les paramètres A et C issue de la référence [152]).

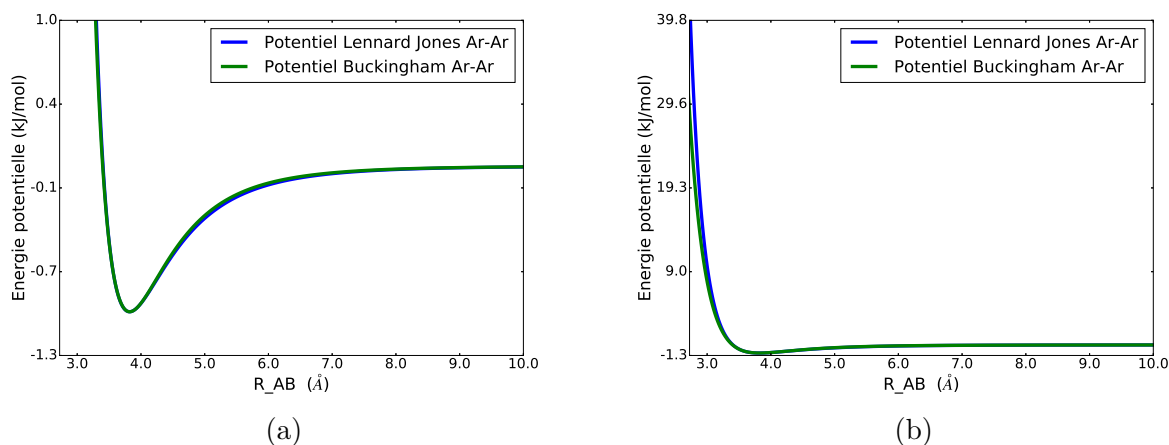


FIGURE 2.6 – Énergie potentielle de dispersion-répulsion entre deux atomes d'argon modélisée par une forme de Lennard-Jones ou Buckingham.

La figure 2.6a indique clairement que pour les énergies négatives, les courbes de potentielles LJ et BK sont proches. La différence commence à s'amplifier pour des énergies à 20 kJ/mol au-dessus du puits 2.6b. Le problème avec le potentiel de Buckingham est sa divergence négative quand la distance entre les atomes devient nulle, voir figure 2.7. Cependant, la barrière est extrêmement haute. À noter que la différence proche du puits entre les potentiels est faible entre atomes d'argon, mais peut être plus importante pour d'autres couples d'atomes (tel que la paire chlore-oxygène par exemple). On comprend aussi la popularité du potentiel de Lennard-Jones du fait de sa rapidité de calcul.

Énergie d'interaction coulombienne

Dans l'approche champ de force la densité électronique est reproduite en associant des charges à chaque particule. Ainsi il est possible de calculer l'interaction électrostatique entre ces particules. L'interaction Coulombienne est l'interaction entre deux particules chargées A et B et qui

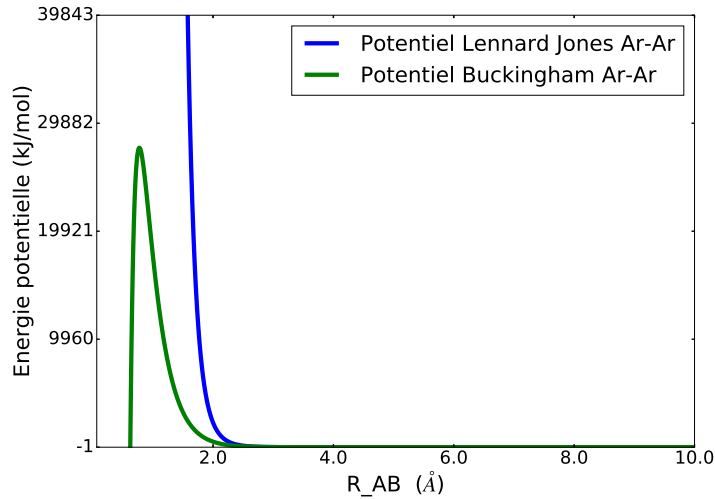


FIGURE 2.7 – Énergie potentielle de dispersion-répulsion de Ar-Ar et divergence de la divergence de la forme de Buckingham

s'exprime comme suit :

$$E_{coul}(R_{AB}) = \frac{q_A q_B}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (2.37)$$

Avec q_A et q_B les charges respectives aux particules et ϵ_0 la constante diélectrique du vide.

L'équation 2.37 est correcte pour des charges localisées en un point. Cependant en mécanique quantique l'état d'une particule est décrit par une fonction d'onde, l'électron est donc délocalisé. Pour une molécule, ces électrons ne sont pas localisés en des points discrets, mais forment une densité répartie spatialement. L'énergie potentielle d'interaction entre deux électrons A et B est :

$$E_{coul} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')^* \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{||\mathbf{r} - \mathbf{r}'||} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.38)$$

En général, avec une molécule composée de multiples électrons et noyaux, le problème est le même, comment représenter une interaction entre électrons délocalisés dans l'espace et les noyaux ? La réponse en ce qui concerne le champ de force est de placer des charges ponctuelles en général placées sur des sites atomiques. Même si une charge ponctuelle n'est pas une observable quantique, c'est la méthode la plus simple et directe pour représenter cette interaction.

Énergie d'induction

Pour le moment, la notion de polarisation n'a pas été introduite formellement. Celle-ci arrive simplement en se posant la question suivante : que se passe-t-il si l'on plonge un atome neutre dans un champ électrique ? Comme l'atome a un noyau chargé et un nuage électronique négatif, le noyau et les électrons vont former un dipôle pour s'aligner dans le sens du champ électrique. Si le champ est trop fort cela conduira à l'ionisation de l'atome. Si le champ n'est pas extrême, un nouvel équilibre sera donc atteint et les barycentres des charges positives et négatives ne seront plus superposés. L'atome a alors un dipôle $\vec{p}$. Dans le cas d'un système isotrope on aura $\vec{p} = \alpha \vec{E}$. Pour le cas général :

$$\vec{p} = \bar{\alpha} \vec{E} \quad (2.39)$$

Avec $\bar{\alpha}$ le tenseur polarisabilité et $\vec{E}$ le champ électrique appliqué à l'atome. L'énergie d'induction (polarisation) est alors :

$$E_{pol} = -\frac{1}{2} \bar{\alpha} \vec{E} \cdot \vec{E} \quad (2.40)$$

D'autres ordres de polarisabilité peuvent être considérés (quadrupôle, octupôle), mais leurs influences seront en principe plus faibles. Nous avons parlé d'atome, mais généralement en champ de force les molécules sont modélisées et puisque la polarisabilité des atomes indépendants ne donne pas la polarisabilité de la molécule composée de ses atomes, il faudra traiter directement la polarisabilité de la molécule. Un ou plusieurs sites de polarisation seront placés afin de produire la bonne polarisation moléculaire. Historiquement, la polarisation était implicitement introduite en amont. Par exemple, la molécule d'eau en phase liquide ou en phase gaz ne présente pas le même dipôle permanent. En effet, le champ électrique crée par les autres molécules d'eau polarise la molécule. Afin de simuler une solution liquide, un moyen qui a été le plus largement utilisé est de choisir des charges qui reproduisent le dipôle de l'eau liquide. Par exemple, le dipôle du potentiel TiP4P/2005 pour modéliser l'eau est de $p = 2.305D$ (D pour Debye) alors que le dipôle d'une molécule d'eau en phase gaz est de $p = 1.85D$. Les champs de force non polarisables donnent des dipôles autour de $2.3 - 2.4D$ [154]. Dans ce cas, une polarisation est prise en compte de manière permanente et implicite. Le moment dipolaire de l'eau dans la glace hexagonale cristalline est de $p = 2.95D$, avec une approche champ moyen [155].

On observe alors que le moment dipolaire est sous-estimé pour le champ de force classique non polarisable. Pour plus de détails sur les champs de force décrivant l'eau, il faut se référer à l'article de revue [156].

Dipôle explicite

Lorsque les dipôles sont introduits de manière explicite, le cas général associerait des polarisabilités à chaque atome i . Le dipôle induit sur l'atome i s'écrirait (voir [157]) :

$$\vec{p}_i = \bar{\bar{\alpha}}_i \left[\vec{E}_0 - \sum_{j \neq i}^M \bar{\bar{T}}_{ij} \vec{p}_j \right] \quad (2.41)$$

Avec $\bar{\bar{T}}_{ij}$ le tenseur dipolaire du dipôle de l'atome induit j sur l'atome i (d'ordre deux et de rang 3), $\bar{\bar{\alpha}}_i$ le tenseur polarisabilité atomique de l'atome i et $\vec{E}_0$ le champ électrique créé par les charges atomiques. Ce tenseur $\bar{\bar{T}}_{ij}$ correspond au champ électrique créé par le dipôle de l'atome j qui induit un dipôle sur l'atome i . L'équation 2.41 a été introduite pour illustrer le fait qu'il faille résoudre par un cycle auto cohérent le champ électrique du système. Si on prend l'exemple de deux atomes A et B polarisés. Effectivement, le dipôle d'un atome A va induire un dipôle sur l'atome B qui lui en retour va modifier à son tour le dipôle de l'atome A. La prise en compte de la polarisation va induire un ralentissement du calcul dû aux interactions supplémentaires et du cycle auto cohérent (à chaque site supplémentaire, on augmente le nombre d'interactions à calculer). L'équation 2.41 peut être réécrite de façon plus condensée :

$$\bar{\bar{A}} \vec{p} = \vec{E}$$

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \bar{\bar{A}}^{-1} \vec{E} \\ &= \bar{\bar{B}} \vec{E} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Avec $\bar{\bar{A}} = (\bar{\bar{\alpha}}^{-1} + \bar{\bar{T}})^{-1}$. Ceci indique que l'on pourrait obtenir $\vec{p}$ par une inversion de matrice. Plus le nombre de sites de polarisation est grand plus cette matrice serait coûteuse à inverser. Dans ce cas, une procédure itérative est utilisée.

En dynamique moléculaire, la polarisation moléculaire α_{mol} peut être une propriété cible. En choisissant M sites pour représenter la polarisation moléculaire et en utilisant les notations de 2.43, le moment dipolaire induit s'écrit :

$$\vec{p}_{mol} = \sum_i^M \sum_{j \neq i}^M \bar{\bar{B}}_{ij} \vec{E} = \alpha_{mol}^{\bar{\bar{}}} \vec{E} \quad (2.43)$$

Généralement, les sites de polarisation appartenant à la même molécule (ou du moins les plus proches voisins) n'interagiront pas entre eux. De plus, des fonctions d'amortissement entre charges et dipôles sont introduites afin d'éviter une divergence attractive (catastrophe de polarisation [158]).

Dipôle par charge de Drude

Dans le paragraphe précédent, nous avons introduit la polarisation atomique, moléculaire et indiqué que l'on peut exprimer directement une polarisation moléculaire par les dipôles induits 2.43, par des dipôles fluctuant sur des sites. Au lieu de représenter explicitement le dipôle par un vecteur, on peut aussi le représenter par deux charges. En effet, pour deux charges +q et -q distantes de $\vec{R} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ génère un dipôle :

$$\vec{p} = q \vec{R} \quad (2.44)$$

Si une des charges est mobile, le dipôle est fluctuant. Ceci est l'idée du modèle de charge de Drude [159], où une charge q_{drude} est attachée à un atome (site) par un potentiel harmonique (un ressort de raideur k_{drude}), avec une raideur permettant de reproduire la polarisabilité atomique. Néanmoins, seulement la polarisabilité isotrope atomique peut être reproduite (si un seul site est utilisé). On nomme $\vec{d}$ le déplacement de la charge q autour de sa position à l'équilibre. Si l'atome A avec la charge de Drude q_{drude} est soumis à un champ électrique $\vec{E}$, la somme des

forces sur l'atome A est nulle à l'équilibre :

$$q_{drude}\vec{E} - k_{drude}\vec{d} = \vec{0} \quad (2.45)$$

Avec 2.44 et 2.45 le dipôle induit se formule $\vec{p}_{drude} = \frac{q_{drude}^2\vec{E}}{k_{drude}}$. En prenant la définition de 2.39, la polarisabilité isotrope de l'atome A qui est $\alpha_A = \frac{q_{drude}^2}{k_{drude}}$. Le tenseur polarisabilité est simplement la matrice identité multipliée par le scalaire dans ce cas. Un exemple de modèle d'eau polarisable avec une charge de Drude est présenté dans l'article[160]. Certains auteurs préfèrent utiliser une liaison hydrogène anisotrope (et dépendante du nombre de liaisons) plutôt qu'un tenseur de polarisation anisotrope pour représenter l'anisotropie des interactions entre molécules d'eau, voir [161] et [162]. Le problème des champs de force polarisables en ce qui concerne la modélisation de la glace hexagonale sera abordé dans la partie résultats.

2.2.1.2.1 Solvation implicite (modèles continuum)

Quand une espèce est en solution (soluté), sa distribution de charge interagit avec le solvant. Dans un modèle continuum, plutôt que de représenter explicitement la distribution de charge du solvant, cette dernière est représentée par un champ électrique continu qui représente le champ électrique moyen du solvant à l'équilibre thermique. Ce champ est communément appelé champ réactif "reaction field" dans la région environnant le soluté qui a historiquement été introduit par Onsager ([163]), dans lequel le soluté était réduit à un dipôle polarisable et l'interaction électrostatique à l'interaction entre un dipôle et un milieu polarisable. Le problème est alors de calculer l'interaction entre le solvant et le soluté dans ce modèle. Par simplicité, nous ne parlerons que des interactions électrostatiques. Pour cela, une cavité est créée autour du soluté à l'aide des surfaces de Connolly précédemment introduites où l'équation de Poisson doit être résolue pour déterminer le potentiel électrostatique du système solvant-soluté :

$$-\vec{\nabla}[\epsilon(\vec{r})\nabla\vec{V}(\vec{r})] = 4\pi\rho_{solute}(\vec{r}) \quad (2.46)$$

Dans un modèle simplifié, la densité de charge électrostatique doit être contenue dans la cavité du soluté et les équations couplées suivantes doivent être résolues :

$$-\nabla^2 V(\vec{r}) = 4\pi\rho_{solute}(\vec{r}) \quad \text{Dans la cavité} \quad (2.47)$$

$$-\epsilon\nabla^2 V(\vec{r}) = 0 \quad \text{En dehors de la cavité} \quad (2.48)$$

Avec ϵ la constante diélectrique du milieu solvant. Avec d'autres conditions aux limites (pour assurer la continuité du potentiel et afin d'assurer le comportement harmonique de la solution) les équations se résolvent et donnent alors V qui est la somme de la contribution dû au solvant et au soluté. Le solvant va donc modifier l'hamiltonien du système, les orbitales du soluté vont changer en conséquence, ainsi que sa densité électronique et donc le potentiel V . Ce qui implique une résolution par auto cohérence de ces équations. Originellement, les solvants implicites permettaient de calculer le profil d'énergie libre de solvation ou l'influence sur des états excités et furent dans notre cas utilisés pour calculer la densité électronique du soluté solvato. Voir la revue [164] pour plus de détails ou d'autres articles pour l'utilisation de cette méthode et l'implémentation dans différentes situations [165], [166], [167]. Dans la partie résultat, nous observerons l'influence d'ajouter un PCM sur la densité électronique (nous serons intéressés par le quadrupôle) du soluté (PAH dans notre cas).

2.2.1.2.2 Différentes interactions attractives

Les forces de London dues à l'interaction entre deux dipôles fluctuants ont été détaillées. D'autres interactions apparaissent également :

Ionique

L'interaction ionique est l'interaction entre deux molécules chargées. Elle est simplement décrite par une interaction coulombienne entre deux particules chargées, et est présentée dans la section 2.2.1.2.5.

Dans le tableau 2.1 sont résumées les interactions intermoléculaires attractives classées par force et avec leur dépendance à la distance des centres de charge (ou centres de masse) des

deux molécules (noté r) .

Ion-Dipôle

C'est une interaction entre une molécule présentant une charge globale non nulle et une molécule présentant un dipôle permanent.

Dipôle-Dipôle

Dans ce cas contrairement à l'interaction de London, les molécules ont des dipôles permanents et interagissent directement par interaction coulombienne. Cette interaction est de type Keesom.

Dipôle-induit Dipôle

Si une molécule présente un dipôle permanent et qu'elle se trouve en contact avec une autre molécule, cette dernière peut alors être polarisée temporairement et avoir un dipôle instantané (par exemple une collision). On parle d'interaction de Debye.

Interaction	Force	Dépendance en $\frac{1}{r^n}$, n=
Ionique	Très forte	1
Ion-Dipôle	Forte	2
Dipôle-Dipôle	Moyenne	3
Ion-Dipôle induit	faible	4
Dipôle-Dipôle induit	Très faible	5
Force de London	Très faible	6

Tableau 2.1 – Tableau récapitulatif des interactions intermoléculaires attractives.

Liaison Hydrogène

Quand l'hydrogène lié à un hétéroatome est en interaction avec un autre hétéroatome (d'une autre molécule) ayant un doublet non liant la liaison formée est nommée "liaison hydrogène". Par exemple, l'hydrogène d'une molécule lié à un azote en interaction avec l'oxygène d'une autre molécule, voir fig 2.8, ou plus l'hydrogène d'une molécule d'eau en interaction avec l'oxygène

d'une autre molécule d'eau. Cette interaction a une énergie se situant entre 10 et 25 kJ/mol . La liaison hydrogène a sa contribution principale d'origine électrostatique comme indiqué dans [168], cependant l'expansion spatiale de la fonction d'onde implique également un pourcentage de liaison covalente. Bien qu'introduite par Lewis en 1923, la liaison hydrogène reste encore un sujet d'étude. Celle-ci est très importante pour modéliser correctement le comportement de l'eau et son diagramme des phases. Nous reviendrons dans la partie résultat sur deux modèles, dont l'un traite implicitement la liaison hydrogène et l'autre explicitement par une fonction dépendant de plusieurs paramètres (distance et angle, nombre de liaisons). Dans [161] et [162] se trouvent des exemples de traitement de cette interaction.

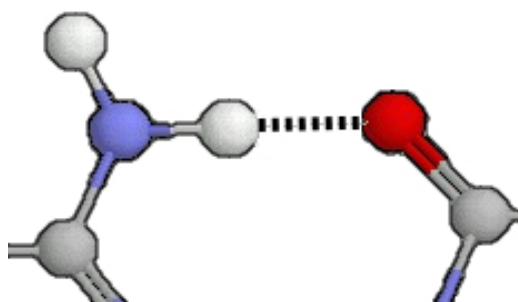


FIGURE 2.8 – Liaison hydrogène entre un azote donneur et un oxygène accepteur.

2.2.1.2.3 Développement multipolaire

Comme expliqué précédemment, dans l'approche champ de force des charges atomiques sont placées pour calculer l'interaction électrostatique. Un outil nécessaire pour appréhender ce problème est le développement multipolaire. Cet outil a été utilisé pour ces travaux afin de développer une méthodologie d'attribution de charges atomiques (voir la partie résultats, sur la détermination de charges de PAH). Plutôt que de raisonner sur l'énergie potentielle électrostatique entre deux particules A et B (voir ci-dessus), le potentiel électrostatique d'une molécule ayant pour densité de charge ρ (somme de la densité nucléaire et électronique) sera étudié. Le potentiel électrostatique dû à une distribution ρ de charge se formule [169] :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{\|\mathbf{r}_\tau - \mathbf{r}\|} \rho(\mathbf{r}_\tau) d\mathbf{r}_\tau \quad (2.49)$$

Le repère choisi pour les calculs est représenté sur la figure 2.9. $V(\mathbf{r})$ dépend de $\mathbf{r}$ et de l'origine

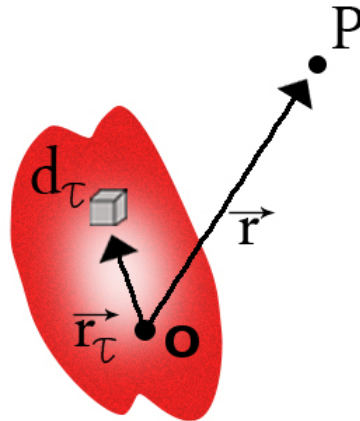


FIGURE 2.9 – Repère pour le calcul de $V(\mathbf{r})$.

pour le calcul, le point O. La formule 2.49 indique que pour une molécule, connaissant sa densité de charge (électronique et nucléaire), le potentiel électrostatique est calculable. Et ainsi pour revenir à la problématique des champs de force, il peut sembler logique de vouloir reproduire le plus fidèlement $V(\mathbf{r})$.

Avec θ l'angle entre $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}_\tau$ on a :

$$\frac{1}{\|\mathbf{r}_\tau - \mathbf{r}\|} = \frac{1}{r} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{r_\tau^2}{r^2} - 2\frac{r_\tau}{r}\cos(\theta)}} \quad (2.50)$$

Un développement en série de Legendre est effectué :

$$\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{r_\tau^2}{r^2} - 2\frac{r_\tau}{r}\cos(\theta)}} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n \cos(\theta) \left(\frac{r_\tau}{r}\right)^n \quad (2.51)$$

À l'aide de 2.49, 2.50 et 2.51, le potentiel électrostatique sous son expansion multipolaire est obtenu :

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{r^{n+1}} \int r_\tau^n P_n \cos(\theta) \rho(\mathbf{r}_\tau) d\mathbf{r}_\tau \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} V_n \end{aligned}$$

On remarque que pour $n=0$ le terme correspond à une charge ponctuelle, $n=1$ à un dipôle (dépendance en $\frac{1}{r^2}$), $n=2$ à un quadrupôle (dépendance en $\frac{1}{r^3}$), etc. La notation suivante $\hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{r}$ est utilisée pour la suite.

Monopôle

En effet pour $n=0$ le monopôle donne :

$$V_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r} \quad (2.52)$$

Avec Q la charge totale de la molécule.

Dipôle

Si la charge totale de la molécule est nulle, le premier terme intervenant dans le potentiel électrostatique est dipolaire. Pour $n=1$:

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \int r_\tau \cos(\theta) \rho(\mathbf{r}_\tau) d\mathbf{r}_\tau \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \int \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}_\tau \rho(\mathbf{r}_\tau) d\mathbf{r}_\tau \end{aligned}$$

Le moment dipolaire est alors :

$$\vec{p} = \int \mathbf{r}_\tau \rho(\mathbf{r}_\tau) d\mathbf{r}_\tau \quad (2.53)$$

Quadrupôle

De même, si la molécule présente deux plans de symétrie, le dipôle sera nul et donc le premier terme non nul sera pour $n=2$. Cette contribution est quadrupolaire.

$$\begin{aligned}
V_2 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \int r_\tau^2 P_2(\cos\theta) \rho(\mathbf{r}_\tau) d\mathbf{r}_\tau \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \frac{1}{2} \int r_\tau^2 (3(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_\tau)^2 - 1) \rho(\mathbf{r}_\tau) d\mathbf{r}_\tau \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \hat{r}_i \hat{r}_j Q_{ij}
\end{aligned}$$

Avec la matrice quadrapôle définie comme suit :

$$Q_{ij} = \int (3r_{\tau i} r_{\tau j} - r_\tau^2 \delta_{ij}) \rho(\mathbf{r}_\tau) d\mathbf{r}_\tau \quad (2.54)$$

δ_{ij}^j correspond au symbole de Kronecker, qui permet de définir la matrice unité dans le cas ci-dessus.

Le benzène est un exemple de molécule avec laquelle le premier terme du potentiel électrostatique non nul est le terme quadrapolaire. On peut représenter le monopôle, le dipôle, le quadrapôle et d'autres contributions par un ensemble de charges ponctuelles distribuées sur différents sites de la molécule, sites atomiques et sites virtuels. L'image 2.10 schématise la représentation des différents multipôles par des charges ponctuelles.

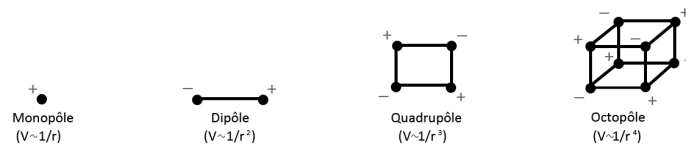


FIGURE 2.10 – Représentation des multipôles par des charges ponctuelles du monopôle à l'octopôle.

Il est intéressant de savoir que si V_{n-1} est nul, V_n ne dépend pas de l'origine prise pour d'écrire r_τ . De plus, l'interaction coulombienne à l'infini d'une particule avec le potentiel électrostatique généré par la molécule $V(\mathbf{r})$ provient du premier terme non nul de l'expansion multipolaire. Cependant, ce n'est pas parce que les charges du champ de force reproduisent cette interaction à l'infini que pour les distances plus proches de l'ordre du rayon de van der Waals ce soit le cas.

En effet, les termes d'ordre supérieur doivent être pris en compte. Dans la partie résultats, ce sujet sera approfondi.

2.2.1.2.4 Détermination de charges ponctuelles, méthodes

Comme énoncé dans le paragraphe précédent, des charges ponctuelles sont utilisées dans les champs de force pour décrire les interactions électrostatiques. Il existe plusieurs méthodes pour attribuer ces charges, qui seront présentées dans cette section.

Charges de Mulliken

LCAO

Pour les charges de Mulliken, le concept d'orbitale moléculaire est nécessaire. En effet les charges sont calculées à partir de la densité électronique obtenue par des calculs de structure électronique. Supposons qu'après un tel calcul il soit possible de décrire chaque électron par une fonction d'onde que l'on nomme orbitale moléculaire et qui se note ϕ_i . Cette fonction se développe sur une base d'orbitales atomiques comme suit :

$$\phi_i = \sum_{\mu}^P c_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (2.55)$$

Les vecteurs de la base sont les fonctions φ_{μ} . Ces dernières correspondent généralement à des fonctions centrées sur les atomes du système (d'indice A), d'où leurs noms, orbitales atomiques. La projection de ϕ_i sur φ_{μ} est $c_{\mu i}$. Ceci introduit la décomposition **LCAO** (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), qui est une approximation. Le coût de calcul dépendra du nombre (P) et des types d'orbitales atomiques qui sont choisis comme base.

Formulation

L'exemple suivant comprend M atomes, N électrons et P bases. Soit $N = \sum_i^N n_i < \phi_i | \phi_i >$. Avec n_i le nombre d'électrons dans l'orbitale i. En cherchant à décomposer $< \phi_i | \phi_i >$ en une somme sur les bases atomiques 2.55, les relations suivantes sont définies :

$$\langle \phi_i | \phi_i \rangle = \sum_{\mu}^P \sum_{\nu}^P c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad \text{Avec la matrice recouvrement } S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle \quad (2.56)$$

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\mu}^P \sum_{\nu}^P \sum_i^N n_i c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \\ &= \sum_{\mu}^P \sum_{\nu}^P D_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad \text{Avec la matrice densité } D_{\mu\nu} = n_i c_{\mu i} c_{\nu i} \end{aligned} \quad (2.57)$$

L'analyse de population de Mulliken utilise les termes $D_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$. On cherche alors à attribuer les termes de cette somme aux différents atomes du système de façon à avoir $N = \sum_A^P N_A$ avec N_A la charge partielle placée sur l'atome A. Pour les termes diagonaux l'attribution est simple, cependant comment répartir les termes $D_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$? Si l'on choisit de le faire équitablement, nous calculons les charges de Mulliken [170] et comme $D_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = D_{\nu\mu} S_{\nu\mu}$ nous obtenons la population d'électrons sur l'atome A venant de toutes les orbitales moléculaires.

$$\rho_A = \sum_{\mu \in A}^P \sum_{\nu}^P D_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2.58)$$

Z_A est la charge atomique de l'atome isolé A. Ce qui donne pour la charge de l'atome A dans le système :

$$Q_A = Z_A - \rho_A \quad (2.59)$$

Le problème majeur est que cette répartition dépend très fortement de la base. La répartition équitable des termes extra diagonaux n'a pas de justification physique et on pourrait s'attendre à mettre un poids dépendant de l'électronégativité de l'atome. Pour illustrer le problème de base, nous avons dans le tableau 2.2 reporté la détermination des charges de Mulliken pour les atomes d'hydrogène du benzène. Les calculs sont de type Hartree-Fock et la géométrie est fixe, correspondant au minimum pour la base 6-31g**. Nous observons une énorme différence entre les différentes bases jusqu'à une inversion de signe entre la double et triple zêta. Un essai avec une base sans fonction diffuse (cc-pvtz) donne une charge de Mulliken sur H de 0.152462. Ceci nous indique que dans ce cas les fonctions diffuses impliquent de trop grandes charges.

Bases atomiques	Charges de Mulliken
6-31g	0.20
6-31g*	0.20
6-31g**	0.15
cc-pvtz	0.15
aug-cc-pvdz	-0.45
aug-cc-pvtz	0.44
aug-cc-pvqz	0.35

Tableau 2.2 – Dépendances des charges de Mulliken par rapport à la base dans le cas des atomes d’hydrogène du benzène.

Les charges de Mulliken paraissent peu fiables. Toutefois pour une même base la variation des charges en fonction de l’environnement peut s’avérer judicieuse et du bon ordre de grandeur. Un benchmark est essentiel avant toute utilisation de ces charges.

2.2.1.2.5 Potentiel électrostatique de molécule, méthode ESP

Nous pouvons aussi choisir de déterminer les charges qui permettent de mieux reproduire une surface de potentiel électrostatique d’une molécule (**ESP** en anglais pour *electrostatic potential*) sur des points de position $\mathbf{r}$. Cette surface est typiquement éloignée d’une distance proche du rayon de Van der Waals. Cette méthode a été introduite par [171], [172] et [173].

Pour la suite nous considérons que la molécule à M atomes et N électrons. Les électrons sont décrits par LCAO et les noyaux par des charges de numéro atomique Z_A . Le potentiel s’écrit alors :

$$V_{quantum}(\mathbf{r}) = \sum_A^M \frac{Z_A}{\|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A\|} - \sum_i^N n_i \sum_{\mu\nu}^P c_{\mu i} c_{\nu i}^* \int \frac{\varphi_{\mu}(\mathbf{r}') \varphi_{\nu}(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}' \quad (2.60)$$

Le potentiel électrostatique $V_{esp}(\vec{r})$ formé par les charges atomiques que l’on cherche à déterminer est

$$V_{esp}(\mathbf{r}) = \sum_A^M \frac{q_A}{\|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A\|}$$

La distance sera minimisée au sens des moindres carrés entre $V_{quantum}(\mathbf{r})$ et $V_{esp}(\mathbf{r})$ pour tous les points de surface. Pour cela une fonction coût χ^2 est définie.

$$\chi^2 = \sum_i^{N_{points}} [V_{quantum}(\mathbf{r}_i) - V_{esp}(\mathbf{r}_i)]^2 \quad (2.61)$$

On doit également ajouter une contrainte afin de respecter la charge totale de la molécule. On peut par exemple utiliser un algorithme de minimisation non linéaire [174] pour trouver les charges q_A qui minimisent χ^2 . Les points choisis pour le calcul de χ^2 se trouvent sur les surfaces de Connolly [175]. En attribuant une sphère à chaque atome et déplaçant une sphère de rayon r_p (pour probe radius) à la surface de ces sphères, la surface de contact obtenue est la surface de Connolly ou "solvent excluded surface". Cette construction est illustrée sur la figure 2.11. Les paramètres sont donc le rayon des sphères et la densité de points prise pour le fit. Dans la partie "résultats" nous discuterons de l'effet de la densité de points sur les charges issues de la minimisation.

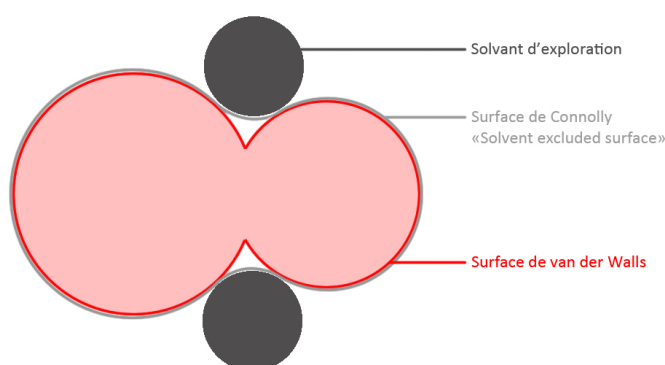


FIGURE 2.11 – Schéma illustrant la construction d'une surface de Connolly.

Nous avons effectué le calcul des charges avec la même géométrie que pour celle des données du tableau 2.2 (pour le benzène) et les paramètres standards (4 surfaces de Connolly et une densité de 1 point par $\text{\AA}^2$). Les calculs Hartree-Fock et ESP sont effectués avec Gaussian 09 ([176]). Nous avons également notre propre script python effectuant le calcul des charges ESP pour des besoins spécifiques que nous décrirons dans la partie résultats.

Les charges ESP montrent une faible dépendance par rapport à la base. Cette définition semble donc être plus robuste que les charges de Mulliken, c'est pourquoi elle est utilisée en général dans les champs de force développés pour la dynamique moléculaire (ex : Amber et GAFF utilisent les charges RESP).

Bases atomiques	Charges ESP
6-31g	0.127
6-31g*	0.139
6-31g**	0.138
aug-cc-pvdz	0.146
aug-cc-pvtz	0.140
aug-cc-pvqz	0.139

Tableau 2.3 – Dépendances des charges ESP par rapport à la base, dans le cas des atomes d'hydrogène du benzène.

Potentiel électrostatique de molécule, méthode RESP

Ce qui peut s'avérer perturbant pour le calcul des charges est la variabilité des charges attribuées aux atomes du même groupe fonctionnel, mais dans différentes molécules. Ceci peut poser un problème de transférabilité de certains paramètres du champ de force tel que ceux pour décrire le dièdre (souvent paramétré après les charges). Les lecteurs devront cependant savoir que même si les charges sont différentes, la surface de potentiel électrostatique est sensiblement la même et n'impactera pas forcément la dynamique. Le problème à résoudre est souvent dégénéré. Cependant, certaines propriétés peuvent être différentes (dipôle, quadrupôle, etc..), du fait que le potentiel sur la surface de Connolly ne correspond pas au potentiel à l'infini, cette dégénérescence pourra être levée en incluant d'autres contraintes lors de la minimisation (les charges devront être les plus petites, ceci est décrit par l'ajout d'un potentiel harmonique dans la fonction coût). Cet ajout de contrainte est l'idée de base des charges **RESP** (*restrained electrostatic potential*), la méthode [177] standard est la suivante :

- Génération des surfaces de Connolly avec 4 surfaces ayant pour rayon respectivement 1.4, 1.6, 1.8, 2.0 fois le rayon de Van der Waals.
- Avec une densité de 1 point par Å²
- Avec une base atomique 6/31G* (généralement avec Hartree-Fock), ce qui implique une polarisation trop forte de la molécule et induit implicitement le solvant (eau)
- Une première minimisation avec une faible contrainte (raideur du potentiel faible)
- Une deuxième minimisation avec une forte contrainte (raideur du potentiel élevée), mais une symétrie sur la détermination des charges (par exemple, les hydrogènes du groupe méthyle considérés sont identiques, ou les hydrogènes du benzène).

Nous avons calculé les charges RESP des atomes d'hydrogène du benzène (même géométrie que pour 2.3 et 2.2), les charges de l'hydrogène sont répertoriées dans le tableau 2.4. Nous avons placé de nouveau les résultats ESP et Mulliken dans ce tableau afin de faciliter la comparaison. Comme prévisible, la méthode RESP donne des résultats proches des charges ESP.

Bases atomiques	Mulliken	ESP	RESP
6-31g	0.199	0.127	0.127
6-31g*	0.199	0.139	0.138
6-31g**	0.148	0.138	0.137
aug-cc-pvdz	-0.450	0.146	0.145
aug-cc-pvtz	0.442	0.140	0.138
aug-cc-pvqz	0.350	0.139	0.138

Tableau 2.4 – Tableau récapitulatif des charges de Mulliken, ESP et RESP pour les hydrogènes du C_6H_6 .

Que ce soit pour ESP ou RESP, plusieurs géométries peuvent également être utilisées afin d'avoir un comportement moyen et ainsi éviter de trop favoriser certaines conformations, voir [178].

2.2.2 Méthodes de structure électronique

Dans la partie champ de force 2.2.1, nous avons introduit la manière de calculer les interactions agissant sur des atomes à l'aide de potentiels empiriques paramétrés sur des données ab initio (calcul où seules les propriétés de bases des atomes tels que la masse ainsi que le nombre de protons et électrons devraient suffire pour résoudre l'équation) et des valeurs expérimentales macroscopiques (densité, distribution radiale, diffusion, etc.). Dans cette section, nous présenterons différentes méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire dans l'approximation Born-Oppenheimer.

2.2.2.1 Équation de Schrödinger stationnaire pour des atomes

Nous étudions un système S composé de **M noyaux et de N électrons**. La fonction d'onde qui décrit le comportement du système S se notera $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t)$ avec $\mathbf{r}_i$ et $\mathbf{R}_j$ respectivement la position de l'électron i et du noyau j . Avec l'équation de Schrödinger stationnaire (l'Hamiltonien ne dépend pas du temps) de 2.8 nous obtenons :

$$\hat{H}\Psi_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t) = E_k\Psi_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t) \quad (2.62)$$

Ψ_k et E_k caractérisent l'état propre du système S décrit par l'hamiltonien $\hat{H}$. Ces états forment une base de vecteurs orthonormés. Les indices indiquent (généralement classés par ordre croissant) les énergies propres à chaque état. Ainsi, E_0 et Ψ_0 décrivent l'état de plus basse énergie, l'état dit fondamental.

2.2.2.1.1 Hamiltonien du système

L'opérateur hamiltonien du système précédent est :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{m_e} \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{J=1}^M \frac{\hbar^2}{M_J} \Delta_J \quad (2.63)$$

$$- \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{J=1}^M \frac{eZ_J}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J\|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} + \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{\|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J\|} \right) \quad (2.64)$$

m_e et M_J désignent respectivement la masse de l'électron et du noyau de l'atome J . Z_J et e correspondent à la charge du noyau J et de l'électron. Les deux premiers termes de l'équation précédente 2.64 sont les opérateurs énergie cinétique des électrons ($-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{m_e} \Delta_i$) et des noyaux ($-\frac{1}{2} \sum_{J=1}^M \frac{\hbar^2}{M_J} \Delta_J$). Les trois derniers termes de l'équation définissent respectivement l'attraction entre les électrons et les noyaux, la répulsion entre les électrons, et la répulsion entre les noyaux des atomes. Pour la suite du manuscrit, nous utiliserons le système d'unités atomique. Ceci implique que $\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$.

2.2.2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Nous utilisons l'approximation de Born-Oppenheimer introduite (voir 2.1.4). La fonction d'onde (fonction propre de l'équation stationnaire dans ce cas) est découpée en produit d'une fonction d'onde nucléaire et électronique :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = \Psi_k^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_k(\mathbf{R}) \quad (2.65)$$

L'hamiltonien électronique défini précédemment (voir équation 2.12) avec 2.64 devient :

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{J=1}^M \frac{Z_J}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J\|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} \quad (2.66)$$

Nous avons de nouveau (voir eq 2.13) :

$$\hat{H}_e \Psi_k^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_k^e \Psi_k^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.67)$$

L'énergie potentielle du système dans son état fondamental est donc (voir 2.23) :

$$E(\mathbf{R}) = E_0^e + \sum_{I=1}^M \sum_{J=1}^M \frac{Z_I Z_J}{\|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J\|} \quad (2.68)$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la surface de potentiel ne dépend que de la position des atomes. La difficulté est alors de calculer l'énergie électronique E_k^e suivant $\mathbf{R}$. Plusieurs méthodes permettent d'obtenir E_k^e , ces dernières utilisent la fonction d'onde ou la densité électronique. Différents degrés d'approximation sont aussi utilisés suivant le besoin de corrélation entre les électrons (statique et dynamique) et le caractère multi configurationnel du système (la fonction d'onde est la combinaison linéaire de plusieurs états). Dans la suite, nous introduirons certaines méthodes pour résoudre l'équation 2.67.

2.2.2.2 Déterminant de Slater

Une manière de résoudre 2.67 est de supposer une forme de la fonction d'onde Ψ_k^e simplifiant le problème. Ce qui implique des approximations. Les électrons sont des particules indiscernables de spin (1/2), nous n'avons pas introduit le spin, car nous n'avons directement travaillé dessus

durant cette thèse. Effectivement, les hamiltoniens précédemment introduits n'agissent pas sur le spin de la fonction (car hors cadre relativiste). La fonction Φ_i est introduite et correspond à la fonction d'onde d'un électron i . Si l'on suppose que le spin et la partie spatiale sont découplés, nous posons $\Phi_i = \phi_i \times f_{spin}$. Avec ϕ_i l'orbitale électronique d'un électron et f_{spin} égale à α ou β et représentant les fonctions orthogonales propres de l'opérateur de spin :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

Pour la suite, chaque orbitale moléculaire (**OM**) électronique ϕ_i sera supposée doublement occupée. La fonction d'onde que nous cherchons à construire doit être antisymétrique (par rapport aux coordonnées et aux spins) du fait de l'indiscernabilité des électrons et de leurs caractères fermioniques (spin demi-entier). Le déterminant d'une matrice est une forme multilinéaire antisymétrique. La fonction d'onde totale du système est construite comme un déterminant de Slater [179] et avec un système avec N électrons se développe comme suit :

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}, \{\alpha, \beta\}) &= \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha & \phi_1(1)\beta & \dots & \phi_j(1)\alpha & \phi_j(1)\beta & \dots & \phi_n(1)\alpha & \phi_n(1)\beta \\ \vdots & \vdots & \ddots & & & & \vdots & \vdots \\ \phi_1(i)\alpha & \phi_1(i)\beta & \dots & \phi_j(i)\alpha & \phi_j(i)\beta & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \phi_1(n)\alpha & \phi_1(n)\beta & & & & & \phi_n(n)\alpha & \phi_n(n)\beta \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha & \phi_1(1)\beta & \dots & \phi_i(i)\alpha & \phi_i(i)\beta & \dots & \phi_n(n)\alpha & \phi_n(n)\beta \end{vmatrix} \quad (2.69) \end{aligned}$$

La fonction d'onde totale Ψ développée avec un déterminant de Slater (qui sera noté Φ). Avec N électrons, pour un système à couche fermée, nous avons besoin de $N/2$ orbitales orbitales moléculaires électroniques spatiales. Ce qui implique que $n=N/2$ pour l'exemple ci-dessus.

2.2.2.3 La méthode de Hartree-Fock

Comme énoncé précédemment résoudre l'équation 2.67 est très coûteux, la méthode de Hartree-Fock constitue une première approximation. Elle consiste à développer 2.67 avec un déterminant de Slater. Chaque électron est alors baigné dans le champ moyen généré par les noyaux et les $N-1$ autres électrons.

L'équation 2.66 peut se décomposer en contributions mono ($\hat{H}_i$) et bi-électroniques ($\hat{H}_{ij}$) :

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{J=1}^M \frac{Z_J}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J\|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} \\ &= \sum_{i=1}^N \hat{H}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{H}_{ij}\end{aligned}\quad (2.70)$$

Le terme mono ou de coeur est $\hat{H}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{J=1}^M \frac{Z_J}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J\|}$. Le terme bi-électronique est $\hat{H}_{ij} = \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|}$. L'énergie du système électronique (E_e) décrit par un déterminant de Slater s'écrit comme suit :

$$\left\langle \frac{1}{\sqrt{n!}} |\phi_1(1)\dots\phi_n(n)| \hat{H}_e |\phi_1(1)\dots\phi_n(n)| \right\rangle \quad (2.71)$$

Dans la suite nous exprimerons les valeurs moyennes des termes mono et bi-électronique.

Terme mono-électronique

Les orbitales ϕ_i étant orthonormées, le terme mono-électronique se développe de la manière suivante (après plusieurs simplifications non explicitées ici) :

$$\langle \Phi | \sum_i \hat{H}_i | \Phi \rangle = 2 \sum_i^{N/2} H_i \quad (2.72)$$

$$H_i = \langle \phi_i(i) | \hat{H}_i | \phi_i(i) \rangle \quad (2.73)$$

Le spin disparaît dans cette expression.

Terme bi-électronique

Le terme $\langle \Phi | \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{H}_{ij} | \Phi \rangle$ se réduit comme la somme 2.74 des intégrales Coulombienne J_{ij}

et des intégrales d'échanges K_{ij} :

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N H_{ij} = \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=i}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.74)$$

Avec J_{ij} et K_{ij} définis comme suit :

$$J_{ij} \equiv \langle ij|ij \rangle = \langle i|\hat{J}_j|i \rangle = \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \left| \frac{1}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} \right| \phi_i(1)\phi_j(2) \right\rangle \quad (2.75)$$

$$K_{ij} \equiv \langle ij|ji \rangle = \langle i|\hat{K}_j|i \rangle = \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \left| \frac{1}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} \right| \phi_j(1)\phi_i(2) \right\rangle \quad (2.76)$$

J_{ij} correspond à la répulsion coulombienne entre 1 électron dans l'orbital i et un électron dans l'orbital j . K_{ij} vient du déterminant de Slater et de son caractère antisymétrique. Nous obtenons avec 2.71, 2.73 et 2.74 l'équation de l'énergie électronique où chaque orbitale électronique est doublement occupée.

$$E^e = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_i + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=i}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.77)$$

Le spin n'intervient plus dans cette expression. Ce qui implique que pour les systèmes à couches fermées, le calcul de l'énergie électronique avec un déterminant de Slater est grandement simplifié.

2.2.2.3.1 Principe variationnel

Soit $\tilde{\Phi}$ une fonction d'onde dépendant des orbitales moléculaires électroniques $\{\phi_i\}$. On cherche dans cette partie à trouver quels ensembles d'orbitales moléculaires $\{\phi_i\}$ minimisent l'énergie. De plus nous cherchons à ce que la base des OM soit orthonormale, ainsi $\langle \phi_i|\phi_j \rangle = \delta_{ij}$. On définit une nouvelle fonctionnelle $F[\{\phi_i\}]$ à l'aide des multiplicateurs de Lagrange $\{\epsilon_{ij}\}$:

$$F[\{\phi_i\}] = E[\{\phi_i\}] - 2 \sum_i^n \sum_j^n \epsilon_{ij} (\langle \phi_i|\phi_j \rangle - \delta_i^j) \quad (2.78)$$

La fonctionnelle à minimiser est :

$$F = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_i + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=i}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) - 2 \sum_i^n \sum_j^n \epsilon_{ij} (S_{ij} - \delta_{ij})$$

La condition d'extremum implique que la variation de F entraînée par les variations $\delta\phi_i$ des ϕ_i est nulle :

$$\begin{aligned}\delta F &= 0 \\ &= 2 \sum_{i=1}^{N/2} \delta H_i + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=i}^{N/2} \delta (2J_{ij} - K_{ij}) - 2 \sum_i^n \sum_j^n \epsilon_{ij} (\delta S_{ij} - \delta_{ij})\end{aligned}\quad (2.79)$$

Remarquons que si les orbitales moléculaires électroniques ϕ_i varient de manière à garder leurs orthogonalités, nous avons $S_{ij} = \delta_{ij}$, ainsi $\sum_i^n \sum_j^n \epsilon_{ij} (S_{ij} - \delta_{ij}) = \sum_i^n \epsilon_{ii} S_{ii} = \sum_i^n \epsilon_i S_i$, ce qui implique que nous pouvons réécrire 2.79 :

$$\delta F = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \delta H_i + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=i}^{N/2} \delta (2J_{ij} - K_{ij}) - 2 \sum_i^n \epsilon_i [\langle \delta\phi_i | \phi_i \rangle + \text{complexe conjugué}] \quad (2.80)$$

Où (en utilisant la propriété d'hermiticité de H_i , J_{ij} et K_{ij}) :

$$\begin{aligned}\delta H_i &= \langle \delta\phi_i(1) | \hat{H}_i | \phi_i(1) \rangle + \langle \phi_i(1) | \hat{H}_i | \delta\phi_i(1) \rangle \\ &= \langle \delta\phi_i(1) | \hat{H}_i | \phi_i(1) \rangle + \text{complexe conjugué}\end{aligned}$$

$$\delta J_{ij} = \langle \delta ij | ij \rangle + \langle i \delta j | ij \rangle + \text{complexe conjugué}$$

$$\delta K_{ij} = \langle \delta ij | ji \rangle + \langle i \delta j | ji \rangle + \text{complexe conjugué}$$

Or nous avons $\langle ij | ij \rangle = \langle ji | ji \rangle$ vu que l'électron 1 et 2 sont des variables muettes (nous intégrons sur l'espace de 1 et de 2). Cela se comprend mieux sous la forme intégrale :

$$\begin{aligned}\langle ij | ij \rangle &= \int \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{||\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2||} \phi_i(1) \phi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \int \int \phi_i^*(2) \phi_j^*(1) \frac{1}{||\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1||} \phi_i(2) \phi_j(1) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1\end{aligned}$$

Avec la considération précédente et le fait que $\sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=i}^{N/2} \langle \delta i j | i j \rangle = \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=i}^{N/2} \langle \delta j i | j i \rangle$ nous obtenons pour δF :

$$\begin{aligned} \delta F = & 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle \delta \phi_i(1) | \hat{H}_i | \phi_i(1) \rangle + \sum_{j=1}^{N/2} (2 \langle \phi_j(2) | \frac{1}{||\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2||} | \phi_j(2) \rangle | \phi_i(1) \rangle \\ & - \langle \phi_j(2) | \frac{1}{||\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2||} | \phi_i(2) \rangle | \phi_j(1) \rangle) - \epsilon_i | \phi_i(1) \rangle + \text{complexe conjugué} \end{aligned}$$

Pour satisfaire la minimisation les termes et leurs complexes nuls doivent être nuls quelles que soient les variations de $\langle \delta \phi_i(1)^* |$. Les coefficients doivent alors être nuls. Nous obtenons le système intégrodifférentiel de Hartree-Fock :

$$\begin{aligned} \epsilon_i \phi_i(1) = & \left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{J=1}^M \frac{Z_J}{||\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J||} \right] \phi_i(1) \\ & + \sum_{j=1}^{N/2} \left[2 \phi_i(1) \int \frac{|\phi_j(2)|^2}{||\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2||} - \phi_j(1) \int \frac{\phi_j(2)^* \phi_i(2)}{||\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2||} \right] \end{aligned} \quad (2.81)$$

Ces équations sont résolues de façon auto cohérente. Un jeu d'essai initial permet d'obtenir une nouvelle base et ainsi de suite.

Interprétation

Une équation de Hartree-Fock est une équation stationnaire de Schrödinger d'un électron e1. Cet électron est soumis à un champ provenant du noyau et du champ moyen des autres électrons. Les 2n-1 électrons (2n=N) produisent un champ qui peut être représenté par les opérateurs J_{ij} et d'échange K_{ij} . Ce champ est la somme du champ produit par les électrons de spin opposés et du champ produit par des électrons de même spin, cependant du fait du principe de Pauli (qui est intégré dans le déterminant de Slater) ces derniers sont éloignés de e1. La région d'exclusion autour de e1 est appelée trou de Fermi. L'énergie de chaque orbitale électronique est obtenue en projetant $\langle \phi_1(1) |$ sur 2.81 :

$$\epsilon_i = H_i + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.82)$$

L'énergie du système S peut s'exprimer en fonction de l'énergie des orbitales moléculaires électroniques doublement occupées :

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \left[H_i + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \right] = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \left[\epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \right] = \sum_{i=1}^n (\epsilon_i + H_i)$$

Théorème de Koopmans

L'énergie d'un électron dans l'orbitale ϵ_i est donnée par 2.82. C'est l'énergie de l'électron interagissant avec les $2n-1$ électrons et le(s) noyau(x). En supposant que l'on puisse arracher l'électron i sans modifications des autres orbitales ($j \neq i$), alors $-\epsilon_i$ correspond à l'énergie d'ionisation **EI** du système (énergie nécessaire pour arracher l'électron).

$$EI = -\epsilon_i \quad (2.83)$$

Cette approximation néglige la réorganisation des orbitales dans l'état ionisé. Pour rendre en compte cette réorganisation, il faudrait calculer l'énergie du cation. Ainsi l'énergie d'ionisation serait :

$$EI = E_{HF}(S^+) - E_{HF}(S) \quad (2.84)$$

La corrélation dynamique est plus importante sur le système neutre que sur le cation. Comme pour Hartree-Fock, ces effets ne sont pas inclus, l'erreur sera plus grande sur $E_{HF}(S)$ que sur $E_{HF}(S^+)$. Généralement, le théorème de Koopman bénéficie d'une compensation d'erreur (voir l'article [180] pour un exemple).

Équation de Roothan

Dans le paragraphe LCAO de la partie 2.2.1.2.4, nous avons introduit le développement des orbitales moléculaires électroniques sur des orbitales atomiques. Nous avons P fonctions d'orbitales atomiques pour décrire les orbitales moléculaires électroniques. Avec cette décomposition nous pouvons réécrire les équations 2.81, maintenant nous devons minimiser variationnellement

l'énergie respectivement des coefficients des orbitales atomiques $c_{i\mu}$:

$$\sum_{\mu}^P c_{i\mu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) \quad (2.85)$$

Où :

ϵ_i = énergie de l'orbitale électronique i

$$S_{\mu\nu} \equiv \langle \varphi_{\mu}(1) | \varphi_{\nu}(1) \rangle$$

$$F_{\mu\nu} \equiv H_{\mu\nu} + \sum_{j=1}^n \sum_{\xi=1}^P \sum_{\lambda=1}^P c_{j\xi} c_{j\lambda} [2 \langle \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} | \varphi_{\xi} \varphi_{\lambda} \rangle - \langle \varphi_{\mu} \varphi_{\xi} | \varphi_{\nu} \varphi_{\lambda} \rangle]$$

Avec

$$H_{\mu\nu} \equiv \langle \varphi_{\mu}(1) | \hat{H}_1 | \varphi_{\nu}(1) \rangle$$

$$\langle \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} | \varphi_{\xi} \varphi_{\lambda} \rangle \equiv \int \int \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu}^*(2) \frac{1}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} \varphi_{\xi}(1) \varphi_{\lambda}(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Nous trouvons alors le vecteur coefficient $[c_i]$ par la recherche des valeurs propres de l'opérateur $\underline{\underline{S^{-1}F}}$ (on l'exprime par une matrice carrée), en notation matricielle cela donne :

$$\underline{\underline{S^{-1}F}} [c_i] = \epsilon_i [c_i] \quad (2.86)$$

Pour chaque valeur propre ϵ_i nous aurons un vecteur propre $[c_i]$ et ainsi nous retrouverons les orbitales moléculaires électroniques par $\phi_i = \sum_{\mu=1}^P c_{i\mu} \varphi_{\mu}$. Si P le nombre d'orbitales atomiques est plus grand que le nombre d'électrons N (nous supposons toujours que les orbitales sont doublement occupées), nous obtenons n orbitales moléculaires occupées doublement et des orbitales virtuelles (non occupées) qui permettront de déterminer d'autres déterminants soit pour décrire la corrélation électronique de l'état fondamentale ou pour décrire un état excité.

Méthodes basées sur la fonction d'onde incluant de la corrélation électronique

La méthode de Hartree-Fock ne décrit pas la corrélation électronique entre les électrons. Ainsi la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation. Il existe toute une classe de méthodes qui à partir de la fonction d'onde Hartree-Fock, visent à prendre en compte la corrélation dynamique. Une approche développée par Moller et Plesset

[6] permet d'estimer l'énergie de corrélation par la théorie des perturbations au second ordre **MP2** (ou supérieur **MP3**, **MP4**, etc.). D'autres approches sont basées sur le concept d'interaction de configurations **CI** où la fonction d'onde est développée sur plusieurs déterminants issus du calcul Hartree-Fock (dans cette méthode les orbitales électroniques ne sont pas réoptimisées). Les déterminants peuvent être générés par des excitations d'orbitales électroniques. Vu que le coût prohibitif de cette méthode, des techniques sont employées pour sélectionner les configurations prises en compte. La méthode *Coupled Cluster* **CC** introduit un opérateur exponentiel d'excitation dans la description de la fonction d'onde [181, 182, 183]. Cette méthode peut sembler proche de la méthode CI, mais la génération des déterminants est différente. En pratique, on ne considère variationnellement dans cette approche que les simples et doubles excitations **CCSD** et les excitations triples sont ajoutées de manière perturbative **CCSD(T)**. Cette méthode de référence, mais d'un coût numérique très important permet l'étude de systèmes limités à quelques atomes.

Contrairement à la méthode CI, dans les méthodes **MCSCF** (*Multi-Configurational Self Consistent Field*) ou **CASSCF** [184, 185] (*Complete Active Space SCF*) les orbitales peuvent être optimisées de manière auto cohérente. L'énergie peut ensuite être améliorée de manière perturbative comme dans les méthodes **MRPT** (*Multi-Reference Perturbation Theory*) ou **CASPT2** [186, 7].

Une alternative aux méthodes basées sur la fonction d'onde et permettant d'inclure la corrélation électronique est la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT**. Dans la section suivante, nous détaillerons cette approche peu coûteuse en temps de calcul.

2.2.2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Travailler avec une fonction d'onde se révèle complexe. [187, 188] Une observable plus simple est la densité électronique. Avec :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\sigma d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N$$

Ou

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i|^2 \quad (\text{pour un déterminant de Slater})$$

$$\text{Et le nombre d'électrons } N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Ainsi, dans la suite de cette section, un rappel historique sur la manière d'exprimer l'hamiltonien du système en fonction de sa densité électronique sera donné.

2.2.2.4.1 Approche historique

L'énergie est séparable en partie cinétique et potentielle. Pour la partie potentielle d'origine électrostatique, la formule 2.49 introduite dans le paragraphe développement multipolaire peut être reprise ce qui donne :

$$V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_k^M \int \frac{Z_k}{\|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k\|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.87)$$

La répulsion classique entre électrons est :

$$V_{ee \text{ classique}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.88)$$

Pour déterminer l'énergie cinétique, certains auteurs utilisèrent la notion de Jellium (gaz d'électron uniforme UEG) . Thomas et Fermi ont proposé l'expression suivante :

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.89)$$

Avec les contributions 2.87, 2.88, 2.89 les molécules sont instables. L'approximation principale vient de la répulsion électronique qui ignore la corrélation et l'échange entre les électrons. Une

fonction introduite pour corriger ces erreurs (dû au caractère classique de $V_{ee \text{ classique}}$) est la fonction trou $h(\mathbf{r})$ tel que :

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \equiv \left\langle \Psi \left| \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2} \int \int \left[\frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} + \frac{\rho(\mathbf{r}_1)h(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.90)$$

Pour comprendre rapidement l'intérêt de cette fonction h , un système comportant un seul électron est pris comme exemple. Un électron n'interagit pas avec lui-même, la répulsion devrait donc être nulle. Cependant $V_{ee \text{ classique}}$ n'est pas égale à zéro. Par contre, en choisissant une fonction trou opposée à la densité électronique ρ , V_{ee} est bien égale à 0. La fonction h corrige donc l'interaction de l'électron avec lui-même, communément appelé "self interaction". Pour des systèmes avec de nombreux électrons il est plus malaisé de trouver la bonne forme de h . Bloch [187] et Dirac [188] ont développé une énergie d'échange E_x (que Hartree-Fock détermine exactement). Ainsi avec les équations (2.87, 2.88, 2.89) et l'énergie d'échange E_x de Dirac, le modèle de Thomas-Fermi-Dirac est obtenu. Ce modèle reste insuffisant en comparaison des méthodes modernes, mais donne une introduction à la DFT.

2.2.2.4.2 Théorème de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn ont introduit deux théorèmes qui permirent à la DFT (Density Functional Theory) de gagner ses lettres de noblesse [189]. La formulation proposée par Hohenberg et Kohn est applicable à tout système de particules en interaction évoluant sous l'action d'un potentiel externe V_{ext} et repose sur deux théorèmes fondateurs qui furent énoncés et démontrés en 1964. Pour rappel, ρ désigne la densité électronique du système S , ρ_0 correspond à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho]$ est la fonctionnelle énergie du système et E_0 l'énergie de l'état fondamental (valeur minimale de $E[\rho]$).

Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème est un théorème d'existence et postule que l'énergie du système ne dépend que seulement de la densité électronique. En effet pour tout système électronique en interaction avec un potentiel externe V_{ext} , ce potentiel détermine la densité électronique du système dans

son état fondamental et inversement. Il existe ainsi une fonctionnelle $E[\rho]$ reliant l'énergie E_0 à la densité ρ_0 quel que soit le type de potentiel externe appliqué. Toutes les propriétés du système à l'état fondamental peuvent donc être complètement déterminées à partir de la densité électronique.

Second théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème indique que la densité minimisant l'énergie du système soumis à V_{ext} donne bien l'énergie du fondamental E_0 et que cette densité est la densité ρ_0 de l'état fondamental. Ainsi en minimisant variationnellement l'énergie du système par rapport à la densité, l'énergie et la densité électronique de l'état fondamental seront obtenues :

$$E_0[\rho_0] = \min_{\rho} E[\rho] \quad (2.91)$$

Pour la suite les notations seront utilisées :

L'opérateur énergie cinétique du système $\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i$

L'opérateur interaction électronique $\hat{W}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|}$

$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i|^2$ (pour un déterminant de Slater)

V_{ext} qui sera $\hat{V}_{ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{J=1}^M \frac{Z_J}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J\|}$

La fonctionnelle énergie cinétique $T[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} | \Psi[\rho] \rangle$

$W_{ee}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{W}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle$

Dans l'esprit des deux derniers théorèmes, Hohenberg et Kohn ont défini une fonctionnelle universelle F (ne dépendant pas du potentiel externe) :

$$F[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle \quad (2.92)$$

L'énergie électronique totale du système est :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ne}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.93)$$

Comme énoncé le deuxième théorème que Hohenberg-Kohn démontrèrent est que $E[\rho]$ satisfait la propriété variationnelle suivante :

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int V_{ne}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\} \quad (2.94)$$

L'énergie de l'état fondamental E_0 du système S est obtenu en minimisant cette fonctionnelle respectivement à la densité des N électrons ρ à l'état fondamental. Le minimum est atteint pour la densité ρ_0 , densité de l'état fondamental correspondant au potentiel extérieur V_{ne} . À l'origine le théorème Hohenberg-Kohn suppose des états non dégénérés, il a été montré [190] que ce théorème est aussi valide pour les états dégénérés.

2.2.2.4.3 La méthode de Kohn-Sham

Décomposition de l'énergie

Le théorème précédent ne donne pas explicitement la manière de minimiser $E[\rho]$. Kohn et Sham donnèrent une approche pratique à ce problème. Les auteurs proposèrent de décomposer la fonctionnelle $F[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{F} | \Psi[\rho] \rangle$ à l'aide de l'énergie cinétique des électrons sans interactions et en utilisant une fonction d'onde représentée par un déterminant de Slater Φ . On cherche la fonction d'onde se développant comme un déterminant de Slater qui minimise l'énergie cinétique sans interaction T_S avec une densité donnée ρ , celle-ci est nommée fonction d'onde de Kohn Sham :

$$T_S[\rho] = \min_{\Phi \rightarrow \rho} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle = \langle \Phi[\rho] | \hat{T} | \Phi[\rho] \rangle \quad (2.95)$$

La fonctionnelle universelle est exprimée comme suit :

$$F[\rho] = T_S + E_{Hxc}[\rho] \quad (2.96)$$

$E_{Hxc}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hartree échange corrélation. Elle corrige l'énergie cinétique et de répulsion électronique introduite par le fait que la fonction d'onde provient du calcul avec

des électrons indépendants. Ce qui donne lorsque reformulé avec la fonction d'onde Φ , et la minimisation sur la fonction d'onde :

$$E_0 = \min_{\Phi} \left\{ \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ne} | \Phi \rangle + E_{Hxc}[\rho] \right\} \quad (2.97)$$

Cette expression est exacte si la fonctionnelle $E_{Hxc}[\rho]$ est connue. Dans la pratique cette dernière est décomposée en partie d'Hartree $E_H[\rho]$ et d'échange corrélation $E_{xc}[\rho]$:

$$\begin{aligned} E_{Hxc}[\rho] &= E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \\ E_H[\rho] &= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{||\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2||} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ E_{xc}[\rho] &= E_x[\rho] + E_c[\rho] \\ E_x[\rho] &= \langle \Phi[\rho] | \hat{W}_{ee} | \Phi[\rho] \rangle - E_H[\rho] \\ E_c &= \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle - \langle \Phi[\rho] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Phi[\rho] \rangle \end{aligned} \quad (2.98)$$

L'énergie d'Hartree représente la répulsion classique des électrons. Cependant du fait de l'échange (correction E_X , correctement décrite par le déterminant de Slater) et de la corrélation (E_c) la répulsion électronique et l'énergie cinétique sont corrigées.

Les équations de Kohn-Sham

Le déterminant de Slater Φ pour N électrons est construit à partir de N spins orbitales orthogonales $\{\psi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \phi_i(\mathbf{r})\chi_i(\sigma)\}$. L'énergie du système développé avec un déterminant de Slater et intégrée sur le spin est :

$$E[\{\phi_i\}] = \sum_i^N \langle \phi_i(\mathbf{r}) | \hat{T} + \hat{V}_{ne} | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle + E_{Hxc}[\rho] \quad (2.99)$$

Elle peut s'écrire sous une autre forme (qui est réutilisée dans la partie DFTB [2.2.2.5](#)) :

$$E[\{\phi_i\}] = \sum_i^N \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{||\mathbf{r} - \mathbf{r}'||} d\mathbf{r}' \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle + E_{xc}[\rho] \quad (2.100)$$

Comme pour Hartree Fock, les variables de Lagrange sont introduites afin de garder les orbitales moléculaires électroniques orthogonales, le lagrangien est le suivant :

$$\mathcal{L}[\{\phi_i\}] = E[\{\phi_i\}] - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \left(\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - 1 \right) \quad (2.101)$$

De la même manière, le lagrangien est minimisé de manière variationnelle et forme si $E[\{\phi_i\}]$ est différentiable (après plusieurs étapes non détaillées ici) le système d'équations suivant :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{ne}(\mathbf{r}) + V_{Hxc}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.102)$$

Avec le potentiel d'Hartree-échange-corrélation v_{Hxc} tel que :

$$V_{Hxc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{Hxc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.103)$$

Les orbitales vérifiant l'équation 2.102 sont nommées les orbitales Kohn-Sham **KS** et un hamiltonien à un électron est utilisé :

$$\hat{h}_s(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (2.104)$$

Avec un potentiel effectif V_{eff} qui se décompose en somme de V_H et V_{xc} . Ces potentiels peuvent être déterminés par les dérivés des fonctionnelles :

$$\begin{aligned} V_{eff} &= V_H + V_{xc} \\ V_H(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \\ V_{xc}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \end{aligned} \quad (2.105)$$

Le potentiel effectif assure que la densité $\rho(\mathbf{r})$ du système d'électrons non interagissant correspond à la densité exacte $\rho_0(\mathbf{r})$ du système S avec N électrons en interaction. L'équation 2.102 dépend de toutes les orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$ via la densité. Les équations sont proches de celles de Hartree-Fock, mais la différence est contenue dans la fonctionnelle de la densité d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Nous avons détaillé le formalisme permettant d'affirmer que la DFT est

"exacte", au sens ou sous couvert de connaître exactement $E_{xc}[\rho]$, il est possible par minimisation de trouver l'énergie et la densité électronique du système dans son état fondamental. La DFT n'est pas une méthode approchée. Cependant, sa résolution l'est. Aucun travail spécifique avec les fonctionnelles n'a été effectué durant la thèse. Les différentes fonctionnelles avec les approximations sous-jacentes ne seront pas présentées dans ce manuscrit.

2.2.2.5 Density Functional based Tight Binding

La DFT a apporté une nouvelle perspective sur les systèmes de plusieurs dizaines d'atomes. L'étude de ces systèmes est facilement envisageable. Par contre, si le nombre d'atomes est grand $M > 100$ ou si le nombre de points de calculs est important (pour une dynamique par exemple), il est nécessaire d'avoir à disposition une méthode permettant de calculer l'énergie et le gradient du potentiel de manière rapide. Historiquement les méthodes de type Hückel (en chimie) ou Tight-Binding (TB) (en physique de la matière condensée) ont permis de simplifier les calculs de structures électroniques en utilisant des fonctions d'ondes développées sur celles des atomes isolés, les intégrales de l'hamiltonien étaient paramétrées de manière empirique [191, 192]. Foulkes et Haydock [193] ont démontré que ces approches peuvent être obtenues à partir de l'hamiltonien DFT et une manière systématique de calculer les éléments de matrice a été décrite par Porezag et al [194].

2.2.2.5.1 Fondamentaux de la DFTB et linéarisation de l'énergie

La DFTB découle de la DFT à partir des approximations suivantes :

- L'énergie est calculée par un développement de Taylor autour d'une densité des atomes isolés.
- Seuls les électrons de valence sont explicites.
- Les orbitales moléculaires électroniques sont exprimées sur une base d'orbitales atomiques minimales (orbitales atomiques de valence).
- Toutes les intégrales à plus de deux centres ne sont pas prises en comptes.

Pour comprendre les différentes méthodes DFTB il faut reprendre l'expression de l'énergie de

Kon Sham 2.100 (pour les N électrons) en ajoutant l'énergie des M noyaux E_{nn} :

$$E[\rho] = \sum_i f_i \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} dV' \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle + E_{xc}[\rho] + E_{nn} \quad (2.106)$$

f_i correspond à l'occupation de l'orbitale et peut prendre des valeurs discrètes 0,1,2 ou continues si une fonction de fermi est utilisée :

$$f_i = 2 \frac{1}{\exp \frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T} + 1} \quad (2.107)$$

Avec μ choisi de telle manière à avoir $\sum_i f_i = N$. Pour la suite, par souci de clarté, nous utiliserons les notations $\rho' = \rho(\mathbf{r}')$, $\delta\rho' = \delta\rho(\mathbf{r}')$ et $\int'$ pour $\int d\mathbf{r}'$.

En substituant l'expression de la densité $\rho = \rho_0 + \delta\rho$ (ρ_0 la densité des atomes isolés et $\delta\rho$ la perturbation sur la densité) le développement suivant est obtenu :

$$\begin{aligned} E[\rho_0 + \delta\rho] &= \sum_i^{occ} f_i \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \frac{1}{2} \int' \frac{\rho'_0 + \delta\rho' + \rho'_0 - \rho'_0}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} dV' + V_{xc}[\rho_0] - V_{xc}[\rho_0] \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle \\ &\quad + E_{xc}[\rho_0 + \delta\rho] + E_{nn} \\ E[\rho_0 + \delta\rho] &= \sum_i^{occ} f_i \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| \hat{T} + \hat{V}_{ne} + V_H + V_{xc}[\rho_0] \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \int' \frac{\rho'_0(\rho_0 + \delta\rho)}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} \\ &\quad - \int V_{xc}[\rho_0](\rho_0 + \delta\rho) + \frac{1}{2} \int \int' \frac{\delta\rho'(\rho_0 + \delta\rho)}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} + E_{xc}[\rho_0 + \delta\rho] + E_{nn} \\ E[\rho_0 + \delta\rho] &= \sum_i^{occ} f_i \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| \hat{H}_0 \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle - \frac{1}{2} \int V_H[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0] \\ &\quad - \int V_{xc}[\rho_0]\rho_0 + E_{nn} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int' \left(\frac{1}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'}|_{\rho_0} \right) \delta\rho\delta\rho' \end{aligned} \quad (2.108)$$

L'énergie peut se réécrire comme la somme des termes de l'ordre 0 aux seconds ordres :

$$E[\rho_0 + \delta\rho] = E_{rep}[\rho_0] + E_{BS}[\rho_0, \delta\rho] + E_{coul}[\rho_0, (\delta\rho)^2] \quad (2.109)$$

Ces contributions seront détaillées dans la partie "Décomposition énergétique" 2.2.2.5.2 par la suite. Avec ce développement il est possible de distinguer différentes méthodes :

- La DFTB d'ordre 1 (appelée "zeroth order DFTB") prend en compte le premier terme du développement de Taylor $E = E_{rep} + E_{BS}$ et est "non-self-consistent".
- La DFTB d'ordre 2 ("SCC-DFTB") [4] est auto cohérente et gardent tout les termes de l'expression pour le calcul de l'énergie $E = E_{rep} + E_{BS} + E_{coul}$. Les liaisons intermoléculaires sont alors mieux décrites. Une correction de dispersion a également été ajoutée [53] et utilisée pour les calculs de nos travaux.

Il existe également une extension récente d'ordre 3 de la DFTB (appelée DFTB3 [195]) permettant de mieux décrire l'affinité électronique et les interactions entre systèmes chargés. Pour la suite du manuscrit, nous nous intéresserons principalement à la SCC-DFTB.

2.2.2.5.2 Décomposition énergétique :

Énergie de Bande

Le terme $E_{BS}[\rho_0, \delta\rho] = \sum_i^{occ} f_i \langle \phi_i(\mathbf{r}) | \hat{H}_0 | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle$ est l'énergie de structure de bandes. L'hamiltonien de ce terme ne contient aucun transfert de charge. Avec la décomposition des orbitales sur la base atomique l'énergie est :

$$E_{BS}[\rho_0, \delta\rho] = \sum_i^{occ} f_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} H_{\mu\nu}^0 \quad (2.110)$$

Pour le schéma non-SCC, ou DFTB à l'ordre zéro, seulement ce terme est utilisé pour déterminer les orbitales moléculaires. Par le principe variationnel, les équations suivantes sont obtenues :

$$\sum_{\nu}^P c_{\nu i} (H_{\nu\mu}^0 - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \forall \mu, i \quad (2.111)$$

Avec $H_{\nu\mu}^0 = \langle \varphi_{\nu} | \hat{H}_0 | \varphi_{\mu} \rangle$ et $S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\nu} | \varphi_{\mu} \rangle$.

Comme énoncé, les intégrales à trois centres sont négligées (par exemple le calcul d'énergie

Hartree peut faire intervenir des intégrales sur trois sites). Les éléments de matrice $H_{\nu\mu}^0$ sont calculés comme suit :

$$H_{\nu\mu}^0 = \begin{cases} \epsilon_{\mu}^{atomelibre} & \text{si } \mu = \nu \\ \langle \varphi_{\mu} | \hat{T} + V_{eff}[\rho_0^A + \rho_0^B] | \varphi_{\nu} \rangle & \text{si } A \neq B \\ 0 & \text{Autres cas} \end{cases} \quad (2.112)$$

V_{eff} correspond au potentiel de Kohn-Sham pour le pseudo atome (voir 2.105) et A puis B correspondent aux labels de deux atomes.

Interaction de Coulomb

Le terme de Coulomb dû au transfert de charge provient de l'interaction de Coulomb et d'échange corrélation provenant de la fluctuation de la densité $\delta\rho$.

$$E_{coul}[\rho_0, (\delta\rho)^2] = \frac{1}{2} \int \int' \left(\frac{1}{||\mathbf{r} - \mathbf{r}'||} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'}|_{\rho_0} \right) \delta\rho\delta\rho' \quad (2.113)$$

Comme décrit dans la partie analyse de population, une densité électronique peut être approximée par une somme de charge ponctuelle. La fluctuation de la densité peut être décrite comme une somme des fluctuations sur chaque atome et comme indiqué dans la partie 2.2.1.2.3 le potentiel électrostatique est décomposable en série de multipôles. Cette décomposition pour chaque fluctuation atomique est effectuée, ainsi :

$$\delta\rho = \sum_A^M \delta\rho_A = \sum_A^M \sum_l \sum_m K_{ml} F_{ml}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) Y_{lm} \left(\frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_A}{||\mathbf{r} - \mathbf{R}_A||} \right) \quad (2.114)$$

Avec $F_{ml}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|)$ la contribution radiale. Le développement à l'ordre 0 (plus de dépendance angulaire) donne :

$$\delta\rho_A(\mathbf{r}) \approx \Delta q_A F_{00}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) Y_{00} \quad (2.115)$$

En posant $\Gamma[\mathbf{r}, \mathbf{r}', \rho_0] = \left(\frac{1}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho \delta \rho'} |_{\rho_0} \right)$ et en utilisant la décomposition de la densité (eq 2.115) la contribution Coulombienne est obtenue :

$$E_{coul}[\rho_0 + \delta \rho] = \frac{1}{2} \sum_A^M \sum_B^M \int \int' \Gamma[\mathbf{r}, \mathbf{r}', \rho_0] \delta \rho_A \delta \rho'_B \quad (2.116)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_A^M \sum_B^M \Delta q_A \Delta q_B \gamma_{AB} \quad (2.117)$$

Avec :

$$\gamma_{AB} = \int \int' \Gamma[\mathbf{r}, \mathbf{r}', \rho_0] \frac{F_{00}^A(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) F_{00}^B(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|)}{4\pi} \quad (2.118)$$

La fluctuation de charge sur l'atome A s'exprime comme la différence de charge de l'atome A du système q_A , et isolé q_A^0 : $\Delta q_A = q_A - q_A^0$. Le plus simple est de commencer par le calcul de γ_{AA} . Pour ce faire, il faut connaître la variation de l'énergie de l'atome A causée par la perturbation de la densité. Pour cela, le développement limité de l'énergie d'un atome A en fonction de sa variation de charge atomique Δq_A est utilisé :

$$E_A(\Delta q_A) = E_{0A} + \left(\frac{\partial E_A}{\partial \Delta q_A} \right) \Delta q_A + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_A}{\partial \Delta q_A^2} \right) \Delta q_A^2 \quad (2.119)$$

$$= E_{0A} + \chi_A \Delta q_A + \frac{1}{2} U_A \Delta q_A^2 \quad (2.120)$$

Avec ce développement l'électronégativité de l'atome χ est approximée par $\chi \approx (IE + EA)/2$ avec IE et EA respectivement l'énergie d'ionisation (énergie perdue par le manque d'un électron) et l'affinité électronique (énergie gagnée par l'ajout d'un électron). Le paramètre de Hubbard (qui régit la courbure de $E_A(\Delta q_A)$) est $U = 2\nu$ (avec ν la dureté de l'atome), est donné par $U \approx (IE - EA)$.

Ce qui donne $\gamma_{AA} = U_A$. Par contre pour le calcul de γ_{AB} , il faut supposer une forme de la densité de charge de l'atome A (ρ_A) :

$$\rho_A(r) = \frac{\tau_A^3}{8\pi} e^{-\tau_A |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}$$

Après intégration :

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} - S(\tau_A, \tau_B, \mathbf{R}_{AB}) \quad (2.121)$$

S est une fonction décroissante de courte portée. Avec la condition que $\gamma_{II}(0) = U_I$, la relation suivante surgit :

$$\tau_A = \frac{16}{5}U_A$$

Ainsi le paramètre γ_{AB} s'exprime comme suit :

$$\gamma_{AB} = \begin{cases} U_A & \text{Si } A=B \\ \frac{1}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} - S(U_A, U_B, \mathbf{R}_{AB}) & \text{Si } A \neq B \end{cases} \quad (2.122)$$

Les charges Δq_A étaient à l'origine utilisées avec une analyse de population de Mulliken. Cependant rien n'empêche les utilisateurs d'utiliser d'autres analyses de population. Pour reproduire les énergies d'interaction intermoléculaire entre différents systèmes (par exemple H₂O/H₂O ou H₂O/C₆H₆) l'équipe MAD (LCPQ) met en œuvre l'utilisation des charges CM3 [196] ainsi que des charges de Mulliken modifiées où le partage des charges entre atomes dépend d'un paramètre (qui est associé à électronegativités des atomes). La méthode des charges de Mulliken modifiées sera détaillée dans la partie résultat.

Énergie de répulsion

On définit l'énergie de répulsion (répulsion entre les noyaux) comme étant la somme des autres termes (et ne dépend pas de la perturbation de la densité) de l'équation 2.109 :

$$E_{rep}[\rho_0] = -\frac{1}{2} \int V_H[\rho_0]\rho_0 + E_{xc}[\rho_0] - \int V_{xc}[\rho_0]\rho_0 + E_{nn} \quad (2.123)$$

De la même manière en négligeant les termes à trois centres, la répulsion est décomposée en contribution de paire.

$$E_{rep} = \sum_A \sum_{B>A} V_{rep}(R_{AB}) \quad (2.124)$$

Généralement pour corriger certaines erreurs, $V_{rep}(R_{AB})$ est déterminé à partir de calcul de référence (DFT ou autre), ainsi

$$V_{rep}(R_{AB}) = E_{QMreference}(R_{AB}) - E_{BS}(R_{AB}) - E_{coul}(R_{AB}) \quad (2.125)$$

2.2.2.5.3 Énergie totale SCC-DFTB

L'énergie du système est la somme des contributions explicitées précédemment :

$$\begin{aligned}
 E_{SCC-DFTB} &= E_{BS} + E_{coul} + E_{rep} \\
 &= \sum_i^{occ} f_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_A^M \sum_B^M \Delta q_A \Delta q_B \gamma_{AB} + \sum_A \sum_{B>A} V_{rep}(R_{AB})
 \end{aligned} \tag{2.126}$$

Le principe variationnel par rapport aux coefficients $c_{\mu i}$ est appliqué et permet d'obtenir le système d'équations séculaires :

$$\sum_{\nu}^P c_{\nu i} (H_{\nu\mu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \forall \mu, i \tag{2.127}$$

Avec :

$$H_{\nu\mu} = \langle \varphi_{\nu} | \hat{H}_0 | \varphi_{\mu} \rangle + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\xi}^M (\gamma_{A\xi} + \gamma_{B\xi}) \Delta q_{\xi} \tag{2.128}$$

$$= H_{\mu\nu}^0 + H_{\mu\nu}^1, \quad \forall \mu \in A, \quad \forall \nu \in B \tag{2.129}$$

Contrairement à l'ordre zéro, ce système d'équations séculaires est résolu de manière auto cohérente (les charges dépendent des coefficients des orbitales moléculaires qui eux-mêmes dépendent des charges).

Des corrections peuvent être apportées à la SCC-DFTB. En effet, cette dernière dérive de la DFT et hérite donc de ses inconvénients. Les problèmes connus sont ceux de la mauvaise description par les fonctionnelles des énergies de dispersion, ainsi que celui de la résonance de charge dans un système chargé. Le fait que $H_{\mu\nu} = 0$ si μ et ν appartiennent au même atome empêche la polarisation atomique (déformation du nuage électronique de l'atome en présence d'un champ électrique).

Expressions des forces avec la SCC-DFTB

Pour effectuer une dynamique, il est nécessaire de calculer les forces s'appliquant sur les atomes.

La position de l'atome I se note $\mathbf{R}_I$. Ainsi la force s'appliquant sur l'atome I est :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_I &= -\frac{\partial E^{SCC-TB}}{\partial \mathbf{R}_I} = -\frac{\partial [E_{BS} + E_{coul} + E_{rep}]}{\partial \mathbf{R}_I} \\
 &= -\sum_i n_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \left[\frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \mathbf{R}_I} - \left(\epsilon_i - \frac{H_{\mu\nu}^1}{S_{\mu\nu}} \right) \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_I} \right] \\
 &\quad - \Delta q_I \sum_J^M \frac{\partial \gamma_{IJ}}{\partial \mathbf{R}_I} \Delta q_J - \sum_{J \neq I} \frac{\partial E_{rep}(|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|)}{\partial \mathbf{R}_I}
 \end{aligned} \tag{2.130}$$

Le terme $-\frac{\partial E_{coul}}{\partial \mathbf{R}_I}$ a été calculé à l'aide de la définition de Mulliken pour les charges, avec :

$$q_I^{Mull} = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} n_i \sum_{\mu \in I} \sum_{\nu} (c_{\mu i}^* c_{\nu i} S_{\mu\nu} + c_{\nu i}^* c_{\mu i} S_{\nu\mu})$$

Énergie de dispersion

Les interactions entre PAH sont de type van der Waals. Cette interaction est dispersive. Comme introduit dans le paragraphe 2.2.1.2, elle a pour origine l'interaction entre dipôles induits (interaction de London). Une possibilité est de l'ajouter de façon empirique associée à une fonction de coupure ($f_{damp}(R_{AB})$) afin d'éviter des problèmes de divergence à courte distance est s'exprime :

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_A \sum_{B>A} f_{damp}(R_{AB}) \frac{C_{AB}^6}{R_{AB}^6}$$

Base confinée

Comme pour la DFT ou Hartree Fock et déjà explicité dans le paragraphe LCAO 2.2.1.2.4, les orbitales moléculaires ϕ_i sont décomposées sur des orbitales atomiques. Seulement les électrons de valence des atomes sont décrits explicitement (supposons P électrons de valences). La décomposition suivante est obtenue(même que 2.55) :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^P c_{\mu i} \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (\mu \in A)$$

Les orbitales atomiques utilisées sont des orbitales confinées. Ces dernières sont déterminées en résolvant une équation de Schrödinger d'un atome libre (expliqué dans [194]) avec un potentiel

modifié pour contracter les orbitales. La fonction de base à la forme suivante :

$$\varphi_\mu(\mathbf{r}) = Rad_\mu(r)Y_\mu(\theta, \phi) \quad (2.131)$$

Avec une partie radiale et d'harmonique sphérique. L'équation stationnaire à résoudre est :

$$\left[\hat{T} + V_{noyau}(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \varphi_\mu(\mathbf{r}) = \epsilon_\mu^{confined} \varphi_\mu(\mathbf{r}) \quad (2.132)$$

L'équation ci-dessus (2.132) permet de déterminer les coefficients de Rad_μ . Le terme $\left(\frac{r}{r_0} \right)^2$ permet de confiner les orbitales. À la base, ce terme fut introduit par [197] pour améliorer les calculs de structure de bandes, ainsi les intégrales décrivent correctement décrire les liaisons chimiques. Ceci permet également de construire une base atomique justifiant le fait que les intégrales à trois centres soient négligées (l'amplitude des orbitales décroît rapidement).

Auto-interaction et résonance de charge

Le problème de l'auto-interaction est prégnant dans les systèmes chargés. En effet, la stabilisation de l'énergie peut provenir d'une délocalisation de cette charge sur différents fragments. Cependant, cette interaction est mal décrite en SCC-DFTB. La charge se délocalise trop sur les fragments et fait apparaître cette erreur d'auto interaction. Un seul électron fait apparaître déjà apparaître cette erreur (voir introduction sur la DFT). Mais plus le nombre d'électrons est élevé, plus la fonctionnelle permettant de correctement corriger ce phénomène devient compliquée. La fonctionnelle sera alors approximée. Ceci conduit, par exemple, à une mauvaise dissociation de fragment. En effet, si A et A^+ sont deux fragments à l'infini, on a $E^{AA^+} \neq E^A + E^{A^+}$ (l'égalité devrait être vérifiée voir fig 2.12). C'est un défaut commun à la DFT et DFTB.

Même sans le problème de l'auto interaction, la dissociation serait mal décrite, comme la fonction d'onde n'est développée que sur un déterminant. La fonctionnelle devrait corriger le caractère mono configurationnelle de ces formulations. Cependant, une fonctionnelle approximée se retrouve mis à défaut si la fonction d'onde demande à être multi configurationnelle. Une manière de pallier ce défaut est de développer la fonction d'onde totale sur plusieurs états (M états si M fragments d'intérêts), chacun d'écrit par un déterminant de Slater (déterminé pour

chaque configuration). Les coefficients de cette fonction sont déterminés par minimisation de l'énergie vis-à-vis de ceux-ci (détermination des valeurs propres). Cette approche DFT-CI fut développée par le groupe de Van Voorhis ([198] et [199]).

$$\Psi^{(A_1 A_2 \dots A_M)^+} = a_1 \Psi^{(A_1^+ A_2 \dots A_M)} + a_2 \Psi^{(A_1 A_2^+ \dots A_M)} + \dots + a_S \Psi^{(A_1 A_2 \dots A_M^+)} \quad (2.133)$$

Chaque état sera calculé en imposant la charge sur le fragment voulu. Par exemple, pour $(A_1^+ A_2 \dots A_M)$ la charge devra être sur A_1 . L'algorithme originel de la DFT ([200] , [198]), mais adapté à la SCC-DFTB est présenté dans [201] et [66]. Le modèle de DFT-CI pour la SCC-DFTB sera nommé DFTB-VBCI.

2.2.2.5.4 SCC-DFTB avec charge localisée sur fragment (C-DFTB)

Pour construire les états $(A_1 A_I^+ \dots A_M)$ $\forall I$, il faut être capable d'imposer une charge sur le fragment I. Pour déterminer l'énergie de cette configuration, il est nécessaire de rechercher variationnellement le minimum d'énergie vis-à-vis des coefficients d'orbitales atomiques, tout en imposant la charge localisée sur le fragment I. la base d'orbitales moléculaires minimisant l'énergie tout en imposant la charge N^I sur le fragment I est noté $\{\phi_i^I\}$. Pour effectuer ceci, le Lagrangien suivant a été introduit :

$$L = E[\rho^I] + \sum_i \sum_j \epsilon_{ij}^I (< \phi_i^I | \phi_j^I > - \delta_i^j) + \lambda^I \left(\sum_i \langle \phi_i^I | P^I | \phi_j^I \rangle - N^I \right) \quad (2.134)$$

La matrice projecteur P dépend de la définition pour le calcul des charges atomiques. Ce choix de charge (Lowdin [202], Mulliken [170], de Becke [203]) est discuté dans le cas de la DFT-C ([204]). Comme l'on définit en général des charges telles qu'elles appartiennent à une molécule, atomes non liés, la définition des charges ne sera pas importante à priori du fait de l'utilisation d'une base minimale contractée. Si une population de Mulliken est utilisée, les éléments du

projecteurs seront :

$$P_{\mu\nu}^I = \begin{cases} 0 & \text{Si } \mu \neq I \text{ et } \nu \neq I \\ S_{\mu\nu} & \text{Si } \mu = I \text{ et } \nu = I \\ \frac{1}{2}S_{\mu\nu} & \text{autres cas} \end{cases} \quad (2.135)$$

Comme précédemment, le principe variationnel permet d'obtenir une équation séculaire, cette fois-ci la matrice hamiltonienne sera :

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + H_{\mu\nu}^1 + \lambda^I P_{\mu\nu}^I \quad (2.136)$$

L'équation séculaire sera également résolue de manière auto cohérente.

2.2.2.5.5 SCC-DFTB avec interaction de configuration (DFTB-VBCI)

Comme énoncé, l'erreur d'auto interaction est importante pour les systèmes chargés (nous parlerons de ceux-ci dans la partie «Résultats») que ce soit en DFT ou SCC-DFTB.

- 1) Une façon de corriger ceux-ci est de développer une nouvelle fonctionnelle prenant correctement en compte cette erreur (comme dans [205]).
- 2). Une autre approche développée par le groupe de Goll et al ([206]), sépare l'interaction entre électron par une interaction courte et longue portée. L'interaction courte portée est calculée au niveau DFT et l'interaction longue portée avec des calculs fonction d'onde. Dans ce cas l'expression de la fonctionnelle d'échange corrélation est modifiée.
- 3) Une dernière approche est de développer la fonction d'onde comme combinaison linéaire d'états où la contrainte de charge change de fragment (voir eq 2.133 pour la fonction d'onde) . La configuration où la charge N^I est contrainte sur I est écrite Ψ^I , Ψ^I est un déterminant de

Slater de $\{\phi_i^I\}$. Le système à résoudre est le suivant :

$$\begin{pmatrix} H1 & \dots & t_{1I} & \dots & t_{1M} \\ \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots \\ t_{J1} & & & & t_{JM} \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ t_{M1} & \dots & t_{MI} & \dots & H_M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{1i} \\ \vdots \\ a_{Ii} \\ \vdots \\ a_{Mi} \end{pmatrix} = E_i[\hat{S}] \begin{pmatrix} a_{1i} \\ \vdots \\ a_{Ii} \\ \vdots \\ a_{Mi} \end{pmatrix} \quad (2.137)$$

Les éléments de $[\hat{S}]$ sont $S_{IJ} = \langle \Psi^I | \Psi^J \rangle$. Les éléments de la diagonale de la matrice H_I correspondent aux énergies des fragments I. t_{ij} et S_{ij} sont respectivement les intégrales d'hopping et de saut. Les termes t_{ij} peuvent être réécrits (proche de Wu et Van Voorhis [198]). En écrivant l'hamiltonien comme suit :

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(\hat{H} + \lambda^I \hat{P}^I - \lambda^I \hat{P}^I + \lambda^I \hat{P}^J - \lambda^I \hat{P}^J) \quad (2.138)$$

Les termes $t_{ij} = \langle \Psi^I | \hat{H} | \Psi^J \rangle$ apparaissent :

$$t_{IJ} = \frac{1}{2}(E^I + E^J + N^I \lambda^I + N^J \lambda^J) S_{IJ} - \frac{1}{2}(\lambda^I \langle \Psi^I | \hat{P}^I | \Psi^J \rangle + \lambda^I \langle \Psi^I | \hat{P}^J | \Psi^J \rangle) \quad (2.139)$$

En effet, $E^I = \langle \Psi^I | \hat{H}^I | \Psi^I \rangle$. La résolution de l'équation 2.137 donne les nouveaux états du système décrits comme combinaison linéaire des états avec la charge localisée.

Exemple d'intérêt de DFTB-VBCI

Lorsque la molécule H_2^+ est dissociée, son énergie devrait tendre asymptotiquement vers celle du système $H + H^+$. Cependant, dans le cadre de la SCC-DFTB le système dissocié ne tend pas vers cette énergie, nous pouvons observer ceci sur la figure 2.12. Le calcul disperse la charge sur les deux atomes, d'où la forme en $\frac{1}{R}$ de la courbe lors de la dissociation. Effectivement, due à l'auto-interaction l'énergie sera baissée en répartissant les charges, phénomène observé pour les agrégats d'eau chargés. Quand dans la réalité une charge reste localisée sur quelques voisins, elle peut totalement se délocaliser du fait de l'auto-interaction.

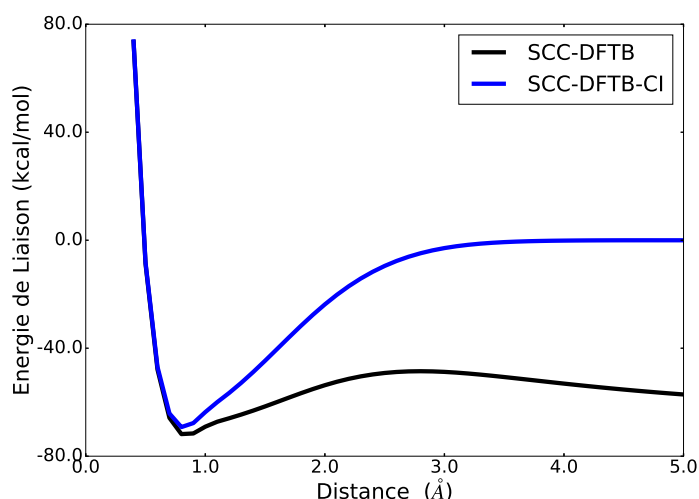


FIGURE 2.12 – Énergies de liaison du système H_2^+ pour la SCC-DFTB et la SCC-DFTB-VBCI (DFTB-VBCI).

2.3 Simulation

2.3.0.1 Introduction

L'intérêt de la simulation numérique de systèmes moléculaires est de pouvoir comprendre le lien entre propriétés macroscopiques et moléculaires (de quelques molécules à quelques milliers). Pour faire le lien entre micro et macro, des expériences existent et permettent d'extraire des caractéristiques structurales du solide (RX, diffraction de neutrons...). Historiquement un champ de force pouvait être paramétré pour reproduire le pas du réseau d'un cristal ou par la détermination des coefficients du viriel (comme pour l'argon [152]). Généralement le lien expérience et champ de force était effectué de manière analytique.

La spectroscopie permet de caractériser la signature spectrale des groupes fonctionnels. Ainsi en astrochimie des molécules ont en premier lieu été identifiées par leurs spectres ro-vibrationnelles [207]. Des hamiltoniens sont paramétrés (exemple pour une molécule linéaire [208]) par rapport à certaines bandes et ainsi le maximum de bandes est identifié à partir de cet hamiltonien. De plus des calculs de structure électronique hauts niveaux permettent à partir de la surface d'énergie potentielle également de construire un hamiltonien effectif ([209]) et ainsi d'identifier les molécules par une attribution des modes expérimentaux avec l'aide des modes calculés

numériquement. D'autres propriétés peuvent être étudiées, la diffusion, capacité calorifique, diagramme de phase. Ces dernières sont accessibles dans le cadre de la thermodynamique statistique. En effet, si tous les états possibles E_i sont connus avec leurs positions et moments cinétiques $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$, il est possible de déterminer des propriétés macroscopiques. Prenons le cas d'un système où le nombre de particules (N), le volume (V) et la température (T) sont connus. On aura, par exemple, l'énergie libre d'Helmholtz F qui est reliée à la fonction de partition Q .

$$F = -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \left(\sum_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}} \right) \quad (2.140)$$

Ainsi la probabilité p_i d'avoir l'énergie E_i est définie comme suit :

$$p_i = \frac{e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}}} \quad (2.141)$$

En général, pour une observable $\hat{A}$, avec $|i\rangle$ l'état du système d'énergie E_i , la valeur moyenne de $\hat{A}$ est :

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_i p_i \langle i | \hat{A} | i \rangle \\ &= \frac{\sum_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}} \langle i | \hat{A} | i \rangle}{\sum_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}}} \end{aligned} \quad (2.142)$$

En théorie, il faudrait résoudre l'équation de Schrödinger pour chacun des états, cependant dans la limite classique cette équation peut se ramener à :

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int e^{\frac{-E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T}} A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N}{\int e^{\frac{-E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T}} d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N} \quad (2.143)$$

Avec $E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ la valeur de l'hamiltonien classique et $\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N$ l'intégrale sur toutes les coordonnées spatiales et les moments cinétiques. Les deux équations précédentes sont utilisées lorsque la température est fixe dans l'ensemble canonique NVT.

2.3.0.2 Ensemble statistique

La détermination de la fonction de partition permet d'accéder à des observables que ce soit par des moyennes d'ensemble ou temporelles (principe ergodique voir prochain paragraphe). Néanmoins, la fonction de partition n'est pas la même suivant l'ensemble statistique dans lequel le système se trouve. Le concept d'ensemble statistique fut introduit par Gibbs en 1902. Au niveau macroscopique, l'état thermodynamique est défini par un nombre de variables telles que la température, la pression ou le nombre de particules. Les autres propriétés thermodynamiques pouvant être obtenues par les équations déroulant de la thermostatistique. Comme observé précédemment, dans l'ensemble NVT, la température pondère la probabilité d'avoir un état d'énergie E_i . Les grandeurs intensives ou extensives du système conditionnent les probabilités p_i et donc la moyenne d'une observable et l'occurrence de chacune des valeurs de l'observable. Quatre ensembles statistiques principaux sont utilisés :

- Le système est isolé, il ne peut échanger de particule ni d'énergie, avec le milieu extérieur. Le volume V , l'énergie totale E et le nombre de particules N du système sont des paramètres fixés. L'ensemble correspondant est l'ensemble microcanonique (NVE).
- Le système est en contact avec un réservoir (RT) lui permettant d'échanger de l'énergie cinétique. (RT) sera nommé thermostat, sa température T est spécifiée et on la suppose fixe (le réservoir RT ne voit pas son état se modifier). À présent l'énergie du système S n'est plus fixe, ce système défini permet d'échantillonner l'ensemble canonique NVT.
- Si le système est en contact avec un réservoir (RTP), qu'il a son volume pouvant varier et que sa pression interne P peut être imposée alors le système correspond à l'ensemble isotherme-isobare ou ensemble NPT.
- Si le volume V , la température T et le potentiel chimique μ (la capacité à avoir des échanges de particules) sont des constantes, l'ensemble statistique est l'ensemble grand-canonique ou ensemble μVT . Dans ce système, l'énergie et le nombre de particules varient.

2.3.0.3 Ergodicité

Nous avons déclaré que nous pouvions déterminer les propriétés moyennes du système de manière purement statique. Cependant, les propriétés extraites d'expériences le sont de manière dynamique (dépendant du temps). Le comportement moyen est ainsi extrait a posteriori. Pour appuyer ce propos en 1871, Boltzmann formula l'hypothèse d'ergodicité dans sa théorie cinétique des gaz. Il affirmait qu'une valeur moyenne d'une grandeur statistique est égale à la moyenne d'un grand (infini normalement) nombre de mesures. L'hypothèse ergodique est généralement écrite :

$$\langle f \rangle = \lim_{T_{time} \rightarrow \infty} \frac{1}{T_{time}} \int_0^{T_{time}} f(t) dt \quad (2.144)$$

Avec $\langle f \rangle$ la moyenne d'ensemble de f comme définie dans l'équation 2.143. L'intérêt de ce postulat est de voir qu'il est possible d'utiliser soit une dynamique longue (infini normalement) ou une moyenne d'ensemble pour déterminer certaines propriétés. Pour déterminer des moyennes d'ensemble, des méthodes types Monte-Carlo seront utilisées pour explorer l'espace des phases et pour la moyenne temporelle, de type dynamique moléculaire. Par contre, sans modifications, la trajectoire issue de dynamique moléculaire a son énergie constante (donc dans l'ensemble NVE), cependant, des méthodes existent pour imposer la température et/ou la pression, afin de simuler l'ensemble statistique d'intérêt 2.3.0.2. Ces dernières seront introduites par la suite.

2.3.0.4 Exploration de la surface d'énergie potentielle

Dans l'équation 2.143, la probabilité p_i dépend l'énergie (E_i) du système dans l'état i . L'énergie dépend directement de l'interaction entre les particules, de leurs énergies potentielles, propriétés qui découlent directement de la position de chacune des particules ($\mathbf{r}$) et se nomment surface d'énergie potentielle (PES). Elle peut être calculée par champ de force ou par des méthodes de structure électronique. L'exploration de cette surface participe directement à l'échantillonnage

de l'espace des phases. Les minima locaux donnent une information sur les structures les plus stables, et celles qui ne le sont pas. La construction de la PES est à priori impossible si un grand nombre de degrés de liberté existe dans notre système. Par contre, si le système est petit, la surface de potentiel peut être explorée et construite (par un fit de polynôme par exemple). Ainsi, une dynamique quantique permettant de résoudre l'équation de Schrödinger des noyaux peut être effectuée par exemple avec la méthode MCTDH [210, 211]. Cette méthode n'a pas été utilisée au cours de la thèse, c'est pourquoi elle ne sera pas détaillée. Dans la suite, nous introduirons la dynamique moléculaire qui permet de naviguer sur la PES, et certaines méthodes d'optimisation qui permettent de trouver un ou plusieurs minima locaux. Il est intéressant de trouver ces derniers pour étudier certaines propriétés à 0K, comme l'ionisation, le spectre harmonique (qui donne l'énergie du point zéro (ZPE)).

2.3.1 Dynamique moléculaire

Dans cette partie, les atomes (molécules) sont supposés se comporter classiquement. L'atome I est assimilé à un point matériel, avec une masse constante est défini par sa position $\mathbf{R}_I$, sa vitesse $\vec{V}_I$ et la somme des forces s'appliquant dessus $\vec{F}_I$. La dynamique moléculaire consiste à simuler l'évolution du système au cours du temps et ainsi de calculer des données temporelles (diffusion, collision, spectre), ou des grandeurs statistiques (voir paragraphe précédent et le principe ergodique). La dynamique du système est décrite par la seconde loi de Newton :

$$M_I \frac{d^2 \vec{R}_I}{dt^2} = \vec{F}_I \quad (2.145)$$

Pour rappel, les forces se calculent à l'aide du gradient de l'énergie du système. Ainsi $\vec{F}_I = -\vec{grad}_I E = -\vec{grad}_I V$. Comme l'énergie cinétique ne dépend pas explicitement de la position des atomes, la PES est utilisée pour le calcul des forces.

2.3.1.1 Mise en œuvre

2.3.1.1.1 Algorithme de Verlet

Il faut résoudre numériquement l'équation 2.145. Pour cela un développement de Taylor est réalisé. Un algorithme très connu est celui de Verlet, [212] car il permet une bonne conservation de l'énergie au cours du temps. Le développement de Taylor autour du temps t d'un pas Δt donne :

$$\vec{R}(t + \Delta t) = \vec{R}(t) + \frac{\partial \vec{R}(t)}{\partial t} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \vec{R}(t)}{\partial t^2} \Delta t^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \vec{R}(t)}{\partial t^3} \Delta t^3 + O[(\Delta t)^4] \quad (2.146)$$

Si cette fois le développement est effectué avec $t - \Delta t$:

$$\vec{R}(t - \Delta t) = \vec{R}(t) - \frac{\partial \vec{R}(t)}{\partial t} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \vec{R}(t)}{\partial t^2} \Delta t^2 - \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \vec{R}(t)}{\partial t^3} \Delta t^3 + O[(\Delta t)^4] \quad (2.147)$$

En sommant 2.146 et 2.147, l'expression de la position à l'incrément suivant est obtenue :

$$\vec{R}(t + \Delta t) = 2 * \vec{R}(t) - 2 * \vec{R}(t - \Delta t) + \frac{\partial^2 \vec{R}(t)}{\partial t^2} \Delta t^2 + O[(\Delta t)^4] \quad (2.148)$$

$$\text{Avec } \frac{\partial^2 \vec{R}(t)}{\partial t^2} \Delta t^2 = \frac{\vec{F}(t)}{M} \quad (2.149)$$

La vitesse peut alors être déterminée par un schéma centré :

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{R}(t + \Delta t) - \vec{R}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O[(\Delta t)^2] \quad (2.150)$$

Le désavantage est que la vitesse $\vec{v}(t)$ et ainsi l'énergie cinétique dépendent de la position à l'incrément suivant. L'algorithme de Verlet aux vitesses "velocity Verlet" [213] corrige ceci :

$$\vec{R}(t + \Delta t) = \vec{R}(t) + \vec{v}(t) \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}(t) \Delta t^2 \quad (2.151)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)}{2} \Delta t \quad (2.152)$$

Le pas de temps Δt contrôle l'espacement entre chaque incrément. Ainsi si ce pas est trop

petit, le nombre d'itérations sera plus important pour accomplir la simulation d'une durée t_{simu} par exemple. Le pas de temps doit être suffisamment petit pour permettre la conservation de l'énergie au cours de la simulation (dynamique NVE), il variera suivant le phénomène modélisé. En effet, si le système d'intérêt est une boîte d'eau avec les liaisons rigides, un pas de temps de 2 fs suffit à garder la constance de l'énergie. Par contre, si les hydrogènes vibrent, un pas de temps de 0.1 fs sera nécessaire. Pour illustrer l'algorithme de Velocity Verlet et l'importance de la valeur du pas de temps, les équations du mouvement pour l'hydrogène d'une molécule d'eau sont intégrées. En supposant un potentiel harmonique, les énergies quantifiées sont E_n , tel que $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, avec une pulsation de $\omega = \sqrt{\frac{k_{OH}}{m_H}}$. k_{OH} correspond à la dérivée seconde par rapport à une coordonnée de l'énergie potentielle. On suppose que pour la vibration de l'hydrogène, l'oxygène est fixe, en prenant une raideur de la liaison $k_{OH} = 500958 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ (raideur pour reproduire la bande asymétrique à 3755 cm^{-1}) la période de l'oscillateur est proche de 8 fs. Cette raideur est comparable à celle du modèle tip4p flexible. Ainsi on peut voir l'évolution de l'énergie de liaison au cours de la simulation. Nous avons pris une vitesse initiale de $v = \sqrt{\frac{k_b * T_{temperature}}{m_H}}$, avec k_b la constante de Boltzmann et une température de 300K. Pour un pas de 0.8fs, l'erreur est de l'ordre de 10.95% et pour 0.1 fs l'erreur est de 0.15%. Les résultats précédents sont reportés sur la figure 2.13. L'erreur max en fonction du pas de temps

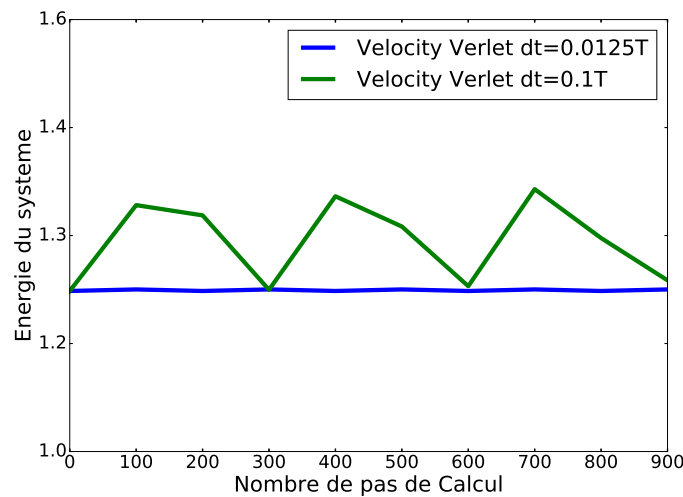


FIGURE 2.13 – Énergie du système pour deux pas de temps différents $dt = 0.0125 \times T$ et $dt = 0.1 \times T$, avec T la période d'oscillation $T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}$.

(ou fraction de période) est tracée, et cette dernière augmente plus vite que le pas de temps

(voir figure 2.14).

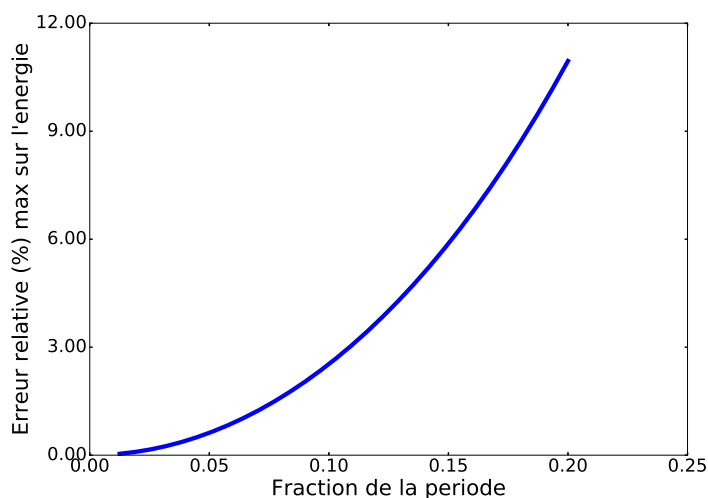


FIGURE 2.14 – Erreur max de l'énergie du système en fonction de la fraction de la période pour le pas de temps.

Lors de nos dynamiques avec des molécules d'eau (voir partie résultats), si les molécules sont flexibles, un pas de 0.1fs (conseillé) permet d'assurer la stabilité du système. La simulation pourra dériver au long terme et ne pas avoir une bonne répartition entre l'énergie cinétique et potentielle si le pas de temps est trop important.

2.3.1.1.2 Thermostats

Une manière de résoudre numériquement la seconde loi de Newton a été introduite. Il a également été indiqué que l'énergie totale du système est constante sans intervention (en supposant un pas de temps adapté), par défaut la simulation se déroule dans l'ensemble microcanonique NVE. Néanmoins, dans les conditions expérimentales, la plupart des systèmes ne sont pas isolés et se trouvent dans l'ensemble canonique (NVT, NPT) ou grand-canonique ($N\mu T$). Nous introduisons ci-après, les moyens d'explorer ces ensembles avec la dynamique moléculaire.

L'extension la plus simple de l'ensemble microcanonique (NVE) est le canonique (NVT). Différentes approches pour incorporer un tel thermostat existent. Parmi elles, les techniques telles que le thermostat d'Andersen [214], le thermostat de Berendsen [215], le thermostat de Nosé-Hoover, [216], [217], le thermostat de Langevin [218] ou la renormalisation stochastique des vi-

tesses [219]. Nous présentons ici brièvement certaines de ces méthodes (utilisé dans le cadre de la thèse) permettant de contrôler la température.

Thermostat proportionnel

Les thermostats proportionnels corrigent la vitesse à l'instant t (donc la température $T(t)$) pour avoir une température cible T_0 . Avec cette méthode, des fluctuations de la température autour de sa moyenne T_0 sont générées. Il est nécessaire d'introduire la notion de température instantanée :

$$T(t) = \frac{2E_{cin}(t)}{k_B 3N} \quad (2.153)$$

La méthode la plus simple est la renormalisation de vitesse (velocity rescaling [219]). Le schéma itératif est $v_{i+1} = v_i \times \alpha$, avec α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{T(t)}{T_0}} \quad (2.154)$$

Berendsen et al [215] proposèrent un thermostat ayant un couplage faible avec un bain extérieur.

Dans ce cas α :

$$\alpha(t) = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.155)$$

La constante τ_T est le paramètre de couplage de l'ordre de 0.1 ps en général. Les oscillations dues au contrôle de la température sont moins brutales qu'avec velocity rescaling.

Le thermostat de Berendsen et velocity rescale ne décrivent pas correctement l'ensemble canonique. Mais ces thermostats sont utilisés en phase d'équilibration (thermalisation). Pour la phase de production si des propriétés thermodynamiques dépendant des fluctuations de vitesse sont déterminées, il faudra préférer d'autres thermostats.

Thermostat stochastique

Un thermostat de renormalisation permettant de reproduire l'ensemble NVT est le thermostat de Berendsen avec un terme stochastique (processus de Wiener) [220]. Il existe d'autres thermostats stochastiques basés sur les équations du mouvement de Langevin en interaction avec une force de friction aléatoire, comme pour le contrôle d'Andersen[214].

Thermostat intégral

Les méthodes intégrales ou appelées méthodes de système étendu introduisent un degré de liberté additionnel dans l'hamiltonien du système. Le thermostat de Nosé-Hoover [216][217] fait partie de ces méthodes. Pour commencer, nous décrirons la méthode de Nosé. Cette approche est déterministe et permet d'explorer correctement l'espace des phases de l'ensemble NVT. Pour ce faire, le système d'étude est couplé à un bain de masse fictive Q par une force dissipative de paramètre de friction $\xi(t)$, telle que la force exercée sur la particule i du système est $\vec{f}_\xi(t) = -\xi(t)v(\vec{t})$. Les équations du mouvement sont les suivantes :

$$M_I \frac{\partial^2 \vec{R}_I(t)}{\partial t^2} = \vec{F}_I - M_I \frac{\partial \xi(t)}{\partial t} \frac{\partial \vec{R}_I(t)}{\partial t} \quad (2.156)$$

$$Q \frac{\partial^2 \xi(t)}{\partial t^2} = \left[\frac{1}{2} \sum_i^N N_I ||\vec{v}_I||^2 - \frac{g}{2} k_B T_0 \right] \quad (2.157)$$

Avec $M_I, \vec{F}_I, R_I(t), N, g$ respectivement la masse de la particule I, les forces s'appliquant sur la particule $\vec{F}_I$ (autres que celles de friction dues au bain), N le nombre d'atomes, g le nombre de degrés de liberté du système (il faut compter le degré de liberté ξ). Un problème de non-ergodicité dans certains cas pathologiques existe pour la méthode de Nosé, comme avec l'oscillateur harmonique introduit dans [217]. Pour pallier à cette déficience, une extension a été proposée appelée la chaîne de Nosé-Hoover [221] : le thermostat initial est lui-même en contact avec un second thermostat qui est lui-même en contact avec un troisième et ainsi de suite. Le nombre de thermostats dans cette chaîne est un paramètre à définir au même titre que la masse effective Q . Cette approche résout le problème de non-ergodicité du thermostat de Nosé-Hoover et est également efficace pour réguler la température d'un système. Dans les systèmes dynamiques, on préférera donc équilibrer le système avec le thermostat de Berendsen et produire les données avec la chaîne de Nosé-Hoover.

2.3.1.1.3 Algorithme avec échange de température

Comme explicité plus tôt, un moyen pour améliorer l'exploration de l'espace des phases est d'utiliser un algorithme d'échange de température, soit par Monte-Carlo [222] [63] ou par dynamique moléculaire parallel tempering (MDPT) [223] [224] [225] [63]. Comme nous avons utilisé

la méthode MDPT pour l'optimisation de structure durant cette thèse, nous présenterons cette dernière. La méthode MDPT consiste à générer N réplique S_i d'un même système et ensuite de simuler N dynamiques en parallèle dans l'ensemble canonique avec à chaque fois une température différente. Les dynamiques sont indépendantes, mais des échanges entre répliques voisines peuvent avoir lieu (voir figure 2.15), entre S_i et S_{i+1} avec $T_i < T_{i+1}$. L'échange s'effectue comme pour la méthode de Monte-Carlo suivant la probabilité suivante :

$$A(S_i < - > S_{i+1}) = \min(1, e^{(\frac{1}{k_B T_i} - \frac{1}{k_B T_{i+1}})(E_i - E_{i+1})}) \quad (2.158)$$

Pour cela un nombre aléatoire est tiré entre 0 et 1, et si ce dernier est plus petit que $A(S_i < - >$

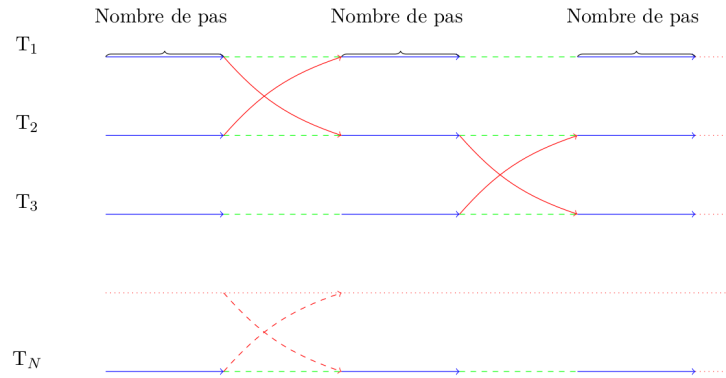


FIGURE 2.15 – Schéma de principe de la dynamique "parallel-tempering".

$- > S_{i+1})$ alors l'échange est réalisé. Ainsi vu que $T_i < T_{i+1}$ si $E_{i+1} < E_i$ alors l'échange se fera obligatoirement (car $A(S_i < - > S_{i+1}) = 1$ dans ce cas) et si $E_{i+1} > E_i$ celui se réalisera avec une probabilité $A(S_i < - > S_{i+1})$. Vu que dans chaque système S_i la température est imposée, lors de l'échange le système n'a plus la bonne température moyenne. Pour accélérer la phase d'équilibration les vitesses sont normalisées pour atteindre une température moyenne égale à T_i .

$$v_i^{rescale} = \sqrt{\frac{T_i}{T_{i+1}}} v_i^{swap} \quad (2.159)$$

L'intervalle entre les températures doit être choisi de manière à avoir une probabilité d'échange non nulle, en effet s'il n'y a pas de recouvrement des histogrammes d'énergie entre E_i et E_{i+1} alors l'exploration de la surface de potentiel sera mauvaise. T_1 est une température permettant

de rester dans un puits et la température T_N doit permettre de passer toutes les barrières, cependant celle-ci ne doit pas être trop élevée si l'on ne souhaite pas dissocier les molécules. Une solution peut être aussi de considérer la molécule comme rigide et d'utiliser les quaternions [226, 227] pour traduire ou tourner celle-ci.

2.3.1.1.4 Barostat

Dans le but de contrôler la pression, il est nécessaire de permettre des variations de volume de la boîte du système. Dans ce cas la quantité conservée ne sera pas l'énergie du système, mais son enthalpie. Nous ne détaillerons ici que le barostat de Berendsen.

Berendsen

L'algorithme de Berendsen [228] renormalise les coordonnées des atomes et la taille de la boîte à chaque pas (ou tout les npas). Par souci de simplification, nous considérerons le cas où les quantités sont scalaires et la boîte est cubique de longueur L . L'extension au cas anisotrope consiste simplement à écrire l'énergie cinétique et la pression sous forme de tenseur (et le volume le déterminant formé par les vecteurs formant la boîte) voir [228] pour plus de détails. La pression évoluera de la façon suivante :

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{bath} = \frac{P_0 - P}{\tau_P} \quad (2.160)$$

Avec la pression définie comme suit :

$$P = \frac{2}{3V}(E_{kin} - \frac{1}{3}trace(\Xi)) \quad (2.161)$$

Le tenseur viriel est exprimé comme dans l'équation 2.162 :

$$\Xi = -\frac{1}{2} \sum_i^M \sum_{j>i}^M \vec{r}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij} \quad (2.162)$$

Le changement de volume suit l'équation suivante :

$$\frac{\partial V}{\partial t} = 3\alpha V \quad (2.163)$$

Or la pression peut être reliée à la compressibilité isotherme β :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{1}{\beta V} \frac{\partial V}{\partial t} = -\frac{3\alpha}{\beta} \quad (2.164)$$

Le facteur de renormalisation se calcule de la manière suivante :

$$\alpha = -\beta \frac{(P_0 - P)}{3\tau_P} \quad (2.165)$$

Les coordonnées sont alors modifiées (on a $\vec{v}(t)$ la vitesse calculée à l'aide de l'équation de Newton) :

$$\frac{\partial \vec{R}}{\partial t} = \vec{v}(t) + \alpha \vec{R} \quad (2.166)$$

Les paramètres à donner sont ainsi la compressibilité du milieu et la constante τ_P qui correspond au temps de relaxation du système pour ce processus. Comme pour le thermostat, cet algorithme ne permet pas d'échantillonner correctement l'espace des phases de l'ensemble NPT. Ceci peut être particulièrement important pour de petits systèmes lorsque les variations de volume devraient être plus importantes. Un barostat donnant l'ensemble correct est celui de Parrinello-Rahman [229] [230] qui est l'extension du thermostat de Nosé Hoover au contrôle de la pression.

2.3.1.1.5 Conditions périodiques

Pour un système sphérique, le rapport volume sur surface est proportionnel au rayon de cette sphère. Dans un système macroscopique, les effets de bord sont plus faibles que pour des systèmes microscopiques. Cependant, dans le cas de simulation numérique les systèmes ont un nombre limité de particules et ainsi les effets de bord peuvent devenir importants conduisant à des artefacts. Pour éviter ces derniers, les conditions périodiques "periodic boundary conditions" (PBCs) sont utilisées. Le système est alors modélisé comme une unité d'un système périodique

et devient infini. Vu que des rayons de coupure d'interaction sont utilisés r_{cut} , chaque côté de la boîte n'a besoin que d'une boîte voisine. Ainsi une boîte de simulation aura 26 boîtes images l'entourant (voir fig 2.16a).

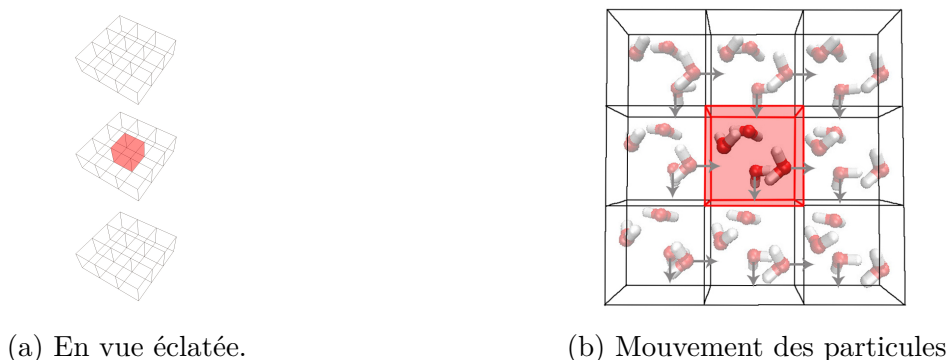


FIGURE 2.16 – Condition périodique (PBC)

Quand une molécule sort par une face de la boîte primitive elle rentre par l'autre face de celle-ci comme on peut l'observer fig 2.16b.

Ce type de simulation crée donc un cristal et peut trop structurer le système. Pour éviter ceci, il faut augmenter l'unité de base et l'effet de taille finie perturbera moins les propriétés macroscopiques recherchées. L'avantage des conditions périodiques est d'avoir un système de taille infinie et des corrections dues à la coupure des interactions (qui ne peut pas être supérieur à $L > 2$ sinon les molécules interagissent avec elles-mêmes) peuvent être apportées, telles que la sommation d'Ewald pour l'électrostatique ainsi que des corrections d'énergie de Van der Waals et de pression. Lors des coupures d'interactions, des fonctions switch [231], [232] peuvent être utilisées pour éteindre "doucement" l'interaction et ainsi ne pas créer de discontinuité par la coupure. L'effet de cette dernière (sur les ions l'effet est plus important) et l'apport de la sommation d'Ewald est discutée dans [233]

2.3.1.1.6 Corrections énergétiques et de pression

Comme introduit précédemment, les interactions sont coupées au-delà d'un rayon r_{cut} . Nous introduisons dans cette partie certaines corrections utilisées pour les systèmes périodiques.

Sommation d'Ewald

L'interaction Coulombienne est de longue portée, ainsi il est nécessaire de calculer l'interaction au-delà de la coupure r_{cut} . Pour ceci, l'énergie est découpée en trois contributions $E_{coulomb} = E_{short} + E_{long} - E_{self}$:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{nx} \sum_{ny} \sum_{nz} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + L\vec{n}|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + L\vec{n}|}{\sqrt{2}\sigma} \right) \quad (2.167)$$

$$+ \frac{1}{2V\epsilon_0} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{e^{-\frac{\sigma^2 \vec{k}^2}{2}}}{k^2} |S(\vec{k})|^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_{i=1}^M q_i^2 \quad (2.168)$$

Avec $S(\vec{k}) \equiv \sum_{i=1}^M q_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}$. $\vec{k}$ correspond aux vecteurs réciproques de la cellule primitive du réseau tel que $e^{(-i\vec{k} \cdot \vec{n}L)} = 1$. Le terme à courte portée E_{short} est évalué dans le réseau direct, le terme à longue portée E_{long} est développé dans le réseau réciproque et E_{self} corrige l'interaction de chaque charge avec elle même (voir [234] pour plus détail du calcul). Une méthode de "particle mesh Ewald" (PME) utilisant une interpolation pour le calcul dans le réseau réciproque existe et est détaillée dans [235]. Ceci permet un gain très important pour le calcul des contributions à longue portée, c'est pourquoi elle est implémentée dans les codes commerciaux et très largement utilisée .

Correction de dispersion

L'interaction de dispersion s'écrit comme déjà dit précédemment :

$$V(R_{ij}) = -\frac{C_6}{R_{ij}^6} \quad (2.169)$$

La contribution longue portée de dispersion (après le r_{cut}) est :

$$V_{lr} = \frac{1}{2} N \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 g(r) (V(r) - V_{rcut}(r)) dr \quad (2.170)$$

Avec N le nombre de particules de la boîte et ρ la densité de particule du système, tel que $\rho = \frac{N}{V_{volume\ of\ the\ box}}$. $g(r)$ est la fonction de distribution radiale. En supposant que pour $r > r_{cut}$, nous avons $g(r) = 1$ (le milieu est supposé homogène isotrope), la correction est alors dans le

cas d'une simple coupure :

$$V_{lr} = -\frac{2}{3}\pi N\rho C_6 r_{cut}^{-3} \quad (2.171)$$

Pour un système homogène, mais avec des types de particules différentes (donc C_6 différents), une constante de dispersion moyenne pour la correction est définie :

$$\langle C_6 \rangle = \frac{2}{M(M-1)} \sum_1^M \sum_{j>i}^M C_6(i, j) \quad (2.172)$$

Avec $C_6(i, j)$ la constante de dispersion entre la paire i et j . Pour une boîte d'eau avec 3360 molécules à 1 bar et 10 K, nous avons une correction $V_{lr} = -1.9947 \times 10^3 \text{kJ/mol}$, ce qui donne -0.59kJ/mol par molécule d'eau avec le modèle TIP4P/2005 [236]. Pour une boîte à 1 bar avec une température de 298K, la correction est de -0.23kJ/mol (la densité de l'eau simulée est proche de 986.716kg/m^3).

Pression

La pression est calculée à partir de l'équation du viriel 2.162. En considérant une pression isotrope comme dans 2.161, la correction longue portée du viriel est :

$$\Xi_{lr} = -\frac{1}{2}M\rho \int_0^\infty 4\pi r^2 g(r)(\Xi - \Xi_{cut})dr \quad (2.173)$$

Pour un système isotrope, la correction suivante due au rayon de coupure (voir [218] pour plus de détails) se développe :

$$P_{lr} = -\frac{4}{3} \langle C_6 \rangle \rho^2 r_{cut}^{-3} \quad (2.174)$$

La correction de pression est importante et implique une meilleure densité de l'eau liquide lorsque celle-ci est prise en compte. Pour une boîte de 1788 molécules à 298 K, la correction de pression est de -238 bar en moyenne. Sans correction d'énergie et de pression, la densité est de 986.973g/l au lieu de 997.309g/l . Il est donc important de prendre celle-ci en compte.

2.3.1.2 Observables

Une condition nécessaire (mais pas suffisante) pour avoir un échantillonnage représentatif est que le système ait atteint l'équilibre thermodynamique (les propriétés moyennes n'évoluent plus). Les simulations avant la production des données auront toujours une phase d'équilibration. Généralement, plus la boîte contient un nombre important de molécules, plus le temps d'équilibration sera long (d'autant plus long que la configuration de départ est loin de l'équilibre).

2.3.1.2.1 Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale (rdf) permet de caractériser la structure moyenne dans la boîte de simulation. En effet, cette dernière détermine la probabilité de trouver un type d'atome (A) à une certaine distance d'un autre type d'atome (B), cette rdf notée $g(r)$ entre A et B peut être définie comme suit :

$$g_{AB}(r, \Delta r) = \frac{V}{N^2} \frac{\langle N_{AB}(r, \Delta r) \rangle}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (2.175)$$

Avec $N_{AB}(r, \Delta r)$ le nombre d'atomes B dont la distance à l'atome A est comprise entre r et $r + \Delta r$, $4\pi r^2 \Delta r$ correspond au volume de la coque d'épaisseur Δr est de rayon r . Pour une boîte d'eau liquide, on peut donc calculer la rdf caractérisant la distribution des distances oxygène-oxygène (O-O)

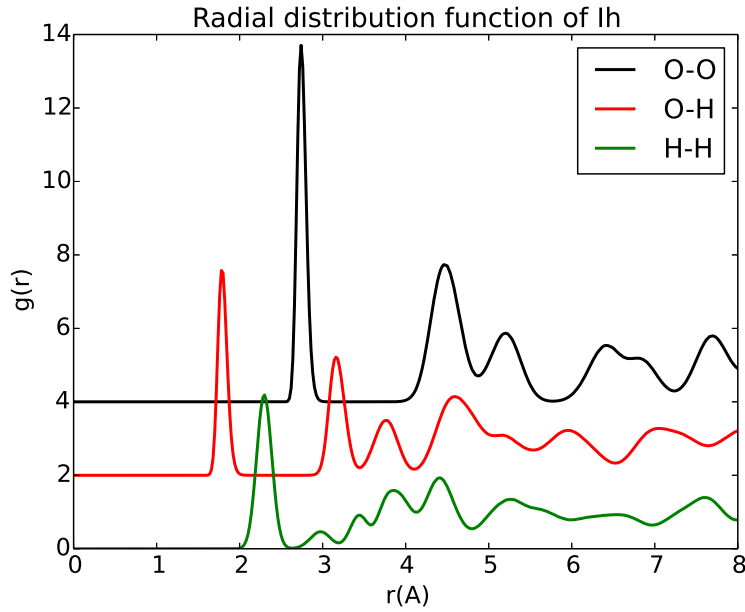


FIGURE 2.17 – Fonction de distribution radiale issue d’une trajectoire de dynamique moléculaire de glace hexagonale à 77K pour différents couples d’atomes avec le modèle TIP4P/2005.

La fonction O-O indique qu’avant le premier pic de solvation il n’y a pas d’atome d’oxygène. Ces courbes donnent aussi une idée de la structuration des atomes. Le premier pic de solvation est souvent trop fin avec des simulations classiques de boîte d’eau (liquide ou solide). Une manière de l’élargir est d’inclure des effets quantiques par des méthodes utilisant des trajectoires classiques telles que "Ring-Polymer" [237] pour déterminer l’évolution du système dans le temps (méthode critiquée dans [238]), ou le calcul de propriété du système à l’équilibre [239] et [240] utilisant les intégrales de chemin de Feynman et le temps imaginaire "imaginary time path integral" ([241]).

2.3.1.2.2 Méthodes de calcul d’énergie libre

L’énergie libre de solvation est une valeur déterminée expérimentalement par la mesure de concentration sur un système comprenant deux phases s et l. Une phase s à l’état de vapeur, avec une pression partielle P_s contenant les molécules solutées et l’autre phase liquide ayant une densité de soluté ρ_s^l . Quand les deux phases sont à l’équilibre, l’énergie libre de solvation est alors :

$$\Delta G_{solv} = kT \ln \left(\frac{P_s}{\rho_s^l kT} \right) \quad (2.176)$$

Plusieurs méthodes permettent de remonter à cette différence d'énergie. Une utilisant l'intégration thermodynamique [242] [243] :

$$\Delta G_{solv} = \int_0^1 \left\langle \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} d\lambda \right\rangle \quad (2.177)$$

Avec l'énergie du système E paramétrée pour découpler le soluté s du solvant l :

$$E(\lambda) = \lambda E_s + (1 - \lambda) E_l \quad (2.178)$$

E_s et E_l sont respectivement l'énergie du système isolé s et l. Une approche alternative est l'algorithme Bennett's acceptance ratio (BAR) [244]. Ce qui amène à l'introduction de ΔG_{ij}^{BAR} :

$$\Delta G_{ij}^{BAR} = k_B T \left(\ln \frac{\langle f(E_i - E_j + C) \rangle_j}{\langle f(E_j - E_i - C) \rangle_i} \right) + C \quad (2.179)$$

Avec f la fonction de Fermi :

$$f(x) = \frac{1}{1 + \exp(\frac{x}{k_B T})} \quad (2.180)$$

C est déterminé pour satisfaire toutes les relations $\langle f(E_i - E_j + C) \rangle_j = \langle f(E_j - E_i - C) \rangle_i$ et permet de déduire la relation suivante :

$$\Delta G_{solv}^{BAR} = \sum_i^{n-1} \Delta G_{i+1,i}^{BAR} \quad (2.181)$$

L'algorithme BAR se révèle sur le plan des ressources computationnelles moins gourmand que TI [245]. Dans tous les cas le nombre d'états et leurs espacements devront être tels que les histogrammes d'énergie entre les états i+1 et i se recouvrent [246]. Une fois ΔG_{solv} calculée, il est possible de remonter aux calculs correspondant aux conditions expérimentales (en effet dans la simulation notre système correspond à une dilution infinie) à l'aide la relation suivante (voir annexe de [243]) :

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{sim} - kT \ln\left(\frac{V^*}{V}\right) \quad (2.182)$$

Le fait que les données énergies soient publiées (ΔG^0) pour une concentration c_l^0 de 1mol/L et une pression partielle p^0 de 1atm, l'équation devient 2.182 (voir l'article [247] pour les détails) :

$$\Delta G_{solv}^0 = \Delta G_{sim} - RT \ln\left(\frac{p^0}{c_l^0 RT}\right) = \Delta G_{sim} - 7.9 kJ/mol \quad (2.183)$$

La relation 2.183, donne la possibilité de comparer les données expérimentales et celles extraites de la simulation. Nous présenterons les comparaisons pour les PAH solvatés en partie résultats. Nous ne présentons pas la méthode umbrella sampling qui permet de déterminer le profil d'énergie libre ou potentiel de force moyenne (PMFs pour potentials of mean force) à l'aide de l'analyse des histogrammes (WHAM) pour "Weighted Histogram Analysis Method". Néanmoins, cette méthode sera discutée plus tard dans le manuscrit.

2.3.1.2.3 Spectre vibrationnel d'absorption

Durant cette thèse, nous avons calculé des spectres vibrationnels de PAH en présence ou non de glace. Nous introduisons d'abord le calcul de ces derniers par trajectoire classique et prenant ainsi en compte l'anharmonicité du système à l'inverse de l'analyse des modes normaux. Nous détaillerons également la méthode pour calculer les spectres harmoniques, ainsi que la manière d'introduire des contraintes géométriques.

Spectres IR issu de dynamique

Le coefficient d'absorption infrarouge $\alpha(\omega)$ (qui correspond au spectre d'absorption) en phase gazeuse [248] (voir [249] pour l'ajout d'un indice optique) est :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2\omega}{3\hbar c} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) I(\omega) \quad (2.184)$$

c est la vitesse de la lumière et β le coefficient précédemment introduit $\beta = \frac{1}{k_B T}$, avec k_B la constante de Boltzman et T la température. $I(\omega)$ correspond à la puissance spectrale, définie à l'aide de l'opérateur dipôle $\hat{\mu}$:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \hat{\mu}(0) \cdot \hat{\mu}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.185)$$

Avec $\langle \hat{\mu}(0) \cdot \hat{\mu}(t) \rangle$ la fonction d'autocorrélation du dipôle $\hat{\mu}$. Lorsque la dynamique moléculaire traite les atomes classiquement, l'opérateur dipôle n'est plus quantifié $\hat{\mu}(t) \rightarrow \mu(t)$. Ce traitement classique implique le non-respect de la réversibilité du temps "detailed balance". Ainsi un facteur de correction est introduit [250] [251].

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2\omega}{3\hbar c} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) D(\omega) I(\omega) \quad (2.186)$$

Dans l'article [250] les auteurs choisissent $D(\omega) = \frac{\beta\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$, qui corrige le "detailed balance" et le mouvement de point zéro de l'hydrogène et donne à priori des meilleurs résultats de 1000 à 2000 cm^{-1} . Le coefficient d'absorption devient donc :

$$\alpha(\omega) = \omega^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.187)$$

Comme les simulations sont de durée finie, il est nécessaire de filtrer les basses fréquences à l'aide d'une fonction $f(t)$ que l'on convoluera au signal, sous peine d'avoir des effets de bord sur le spectre issu de la transformation de Fourier. La même fonction que Joalland [252] inspiré de Quarrie [248] sera utilisée.

$$f(t) = A_0 - A_1 \cos\left(\frac{2\pi t}{t_{simu}}\right) + A_2 \cos\left(\frac{4\pi t}{t_{simu}}\right) - A_3 \cos\left(\frac{6\pi t}{t_{simu}}\right) \quad (2.188)$$

Avec $A_0 = 0.40217, A_1 = 0.49703, A_2 = 0.09392, A_3 = 0.00183$ et t_{simu} la durée du signal utilisé. Le pas de temps choisi définira directement la fréquence maximale que l'on peut mesurer. En effet une transformation de Fourier discrète est effectuée et ainsi la fréquence maximale sera égale à $f_{max} = \frac{1}{2t_{simu}}$ (voir critère de Shannon [253]). Pour éviter les problèmes de dépendance aux conditions initiales, une simulation sera découpée en plusieurs signaux avec $\mu(0)$ différent. Plusieurs simulations avec des conditions de vitesses différentes devront être réalisées afin d'avoir un spectre convergé. Ceci peut s'avérer difficile si le nombre de degrés de liberté est élevé. Généralement, le spectre issu de la dynamique est dépendant de la température imposée, ce qui implique qu'un décalage fréquentiel des bandes peut avoir lieu sous l'effet du changement de température. On parle d'anharmonicité du système.

Spectres IR issue de calcul harmonique

Le spectre harmonique correspond aux modes propres de vibration du système. Ainsi à partir de l'hamiltonien, il est possible de calculer la matrice hessienne (dérivée seconde par rapport aux coordonnées de l'énergie potentielle V du système). Si le développement limité de l'énergie autour de l'équilibre est effectué (dont les coordonnées seront notées $\{0\}$), cela donne :

$$V(\{x\}) = V(0) + \sum_i^P \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^P \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 + \dots \quad (2.189)$$

P correspond au nombre de degrés de liberté du système. Pour chaque atome, trois degrés de liberté sont traités. Comme le système est sur un minimum local, la dérivée première sera nulle et la dérivée seconde devra être positive (moyen de vérifier que l'on n'est pas sur un maximum local). Si l'on utilise les coordonnées pondérées par la masse $q_i = \sqrt{m_i} x_i$ et en posant $K_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)$, l'énergie devient (si l'on enlève le terme d'ordre zéro qui n'influence pas la recherche des modes propres) :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} q_i q_j \quad (2.190)$$

Les vecteurs normaux sont les vecteurs formant une base permettant d'avoir la matrice K diagonale. Les coordonnées normales seront notées Q_i . La base des vecteurs normaux est ainsi obtenue :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \kappa_i ||\vec{Q}_i||^2 \quad (2.191)$$

L'opérateur hamiltonien est diagonal quand il a pour base les modes normaux :

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2} + \frac{1}{2} \hat{\kappa} \quad (2.192)$$

Les termes diagonaux de κ sont reliés aux fréquences propres ν_i du système dans l'état fondamental :

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\kappa_i} \quad (2.193)$$

L'intensité du mode de vibration dépend directement de la dérivée du dipôle par rapport aux coordonnées normales.

$$IR_i \propto \left\| \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \vec{Q}_i} \right\|^2 \quad (2.194)$$

L'énergie vibrationnelle du point zéro du système est :

$$ZPE = \sum_i \frac{h}{2} \nu_i \quad (2.195)$$

Correspond à la somme des énergies de chaque oscillateur dans son état fondamental. Durant la thèse nous avons dû calculer des modes propres où certaines des molécules étaient fixes, ainsi le système n'est pas dans son minimum local sans contraintes. Il a alors fallu imposer ces dernières afin que les vecteurs propres aient les composantes nulles pour les atomes dont les positions sont fixées. L'intérêt de ceci est de ne pas avoir les spectres contaminés par les contributions d'atomes qui ne devraient pas bouger. Pour ce faire cela, l'hessien a été découpé en deux sous systèmes, un système où les atomes sont fixes (avec P_{fixe} atomes fixes) et un autre où les atomes peuvent se mouvoir (avec P_{mobile} atomes mobiles). En fixant les termes de couplage des deux sous-systèmes à zéro et la diagonale du système fixe avec une valeur très grande, les vecteurs propres (les P_{mobile} premiers vecteurs) auront bien des composantes nulles pour les atomes fixés. Ceci nous a permis d'identifier spectralement les bandes des hydrogènes non coordonnés (liaison pendante OH ou dangling bond) de celles où l'hydrogène est en interaction avec un PAH dans nos simulations. Nous reviendrons de manière plus claire sur ce point dans la partie "Résultats".

2.3.2 Optimisation

Pour effectuer une dynamique moléculaire, la première étape est de minimiser les forces du système afin d'éviter l'explosion de la boîte lors de la simulation. En effet, lorsque l'on génère la configuration initiale, les atomes peuvent se trouver trop proches et ainsi avoir une force de répulsion très importante. De même, il a été énoncé comment calculer le spectre harmonique vibrationnel d'un système et l'étape nécessaire qui est de minimiser l'énergie afin d'être sur un minimum local. Pour paramétrer un champ de force, il est intéressant de connaître le maximum

de minima locaux (et global si possible), mais aussi de comparer les énergies issues des champs de force et des calculs *ab initio*. Nous avons effectué ce travail pour des charges en SCC-DFTB sur des systèmes $(\text{H}_2\text{O})_n$ et $(\text{H}_2\text{O})_n - \text{pyrène}$. Les équations de Roothan nécessitent également une procédure d'optimisation.

2.3.2.1 Optimisation locale

Les méthodes cherchant à trouver le minimum le plus proche du point de départ sont des méthodes dites d'optimisation locale. La méthode la plus intuitive et simple est la technique du gradient. Soit f une fonction, la valeur des variables minimisant f est recherchée itérativement :

$$\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i + \alpha_i \frac{\partial f(\vec{x})}{\partial \vec{x}} \quad (2.196)$$

Le gradient donne ainsi la direction dans laquelle aller. Si α_i varie durant le processus itératif, les méthodes sont dites à pas itératif. Cette méthode est utilisée pour relaxer les contraintes internes du système (nécessaire avant le lancement d'une dynamique). Pour diminuer le temps de convergence et éviter des oscillations indésirables, la méthode du gradient conjugué [254] fut introduite.

$$\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i + \alpha_i \vec{d}_i \quad (2.197)$$

$$\vec{d}_i = -\frac{\partial f(\vec{x})}{\partial \vec{x}} + \beta_i \vec{d}_{i-1} \quad (2.198)$$

Il existe plusieurs méthodes pour choisir β . Tel que les méthodes Fletcher-Reeves (FR), Polak Ribiere (PR) et Hestenes-Stiefel (HS). On pose le vecteur gradient $\vec{g} = \frac{\partial f(x)}{\partial \vec{x}}$ et β a respectivement la définition suivante :

$$\beta_i^{FR} = \frac{\vec{g}_i \cdot \vec{g}_i}{\vec{g}_{i-1} \cdot \vec{g}_{i-1}} \quad (2.199)$$

$$\beta_i^{PR} = \frac{\vec{g}_i \cdot (\vec{g}_i - \vec{g}_{i-1})}{\vec{g}_{i-1} \cdot \vec{g}_{i-1}} \quad (2.200)$$

$$\beta_i^{HS} = \frac{\vec{g}_i \cdot (\vec{g}_i - \vec{g}_{i-1})}{\vec{d}_{i-1} \cdot (\vec{g}_i - \vec{g}_{i-1})} \quad (2.201)$$

L'algorithme gradient conjugué se comporte bien pour les surfaces quadratiques et a des propriétés de convergence meilleures que le gradient simple. Celui-ci présente à nouveau le désavantage de ne trouver que les minima locaux. La méthode de Newton ou méthode Newton-Raphson utilise la dérivée seconde de la fonction (matrice hessienne) pour son processus itératif. Pour la régression non-linéaire (et donc l'optimisation) l'algorithme de Levenberg-Marquardt est facile à mettre en œuvre [174]. Une première approche intuitive pour explorer d'autres puits est de simuler par Monte-Carlo un système avec des conditions initiales différentes et d'ensuite appliquer la méthode du gradient conjugué. Nous verrons dans la section suivante optimisation globale comment effectuer ceci.

2.3.2.2 Optimisation globale

Les fonctions avec un grand nombre de degrés de liberté sont généralement constituées d'un très grand nombre de minima locaux et présentent un minimum global. Les méthodes d'optimisation locale ne permettent pas de franchir les barrières de potentiel entre les différents minima. Des méthodes d'optimisation globale sont donc nécessaires afin d'effectuer une exploration de la surface de potentiel. C'est dans ce cadre que la dynamique moléculaire ou les algorithmes de Monte-Carlo se révèlent utiles. Sur la figure 2.18 un exemple de surface d'énergie avec plusieurs minima locaux et le minimum global sont représentés.

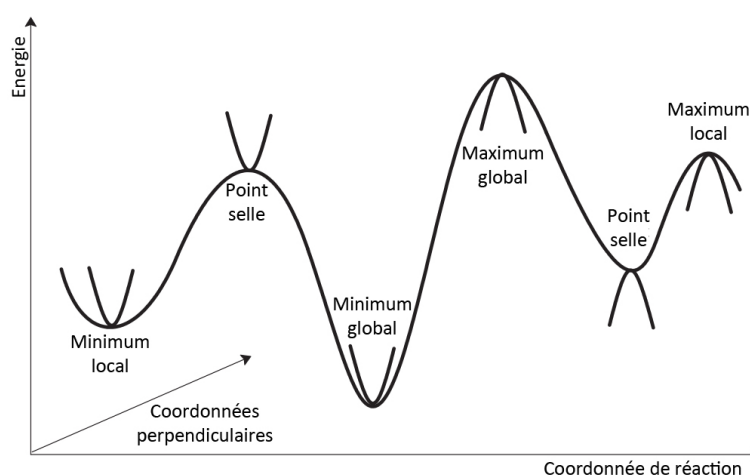


FIGURE 2.18 – Courbe illustrative d'une surface d'énergie multidimensionnelle.

La combinaison de ces méthodes d'exploration globale avec une méthode d'optimisation locale permet d'explorer le maximum de minima locaux. En utilisant les propriétés de la dynamique parallèle tempering (ou montecarlo parallel tempering), il est possible de prendre les structures échantillonnées à basse température et réaliser des optimisations locales sur ces dernières. Les géométries sont ensuite classées par énergie croissante. Les différents minima locaux du système sont ainsi listés. Cette méthode est efficace si le temps entre deux optimisations locales est suffisamment long pour éviter de retomber dans le même puits (afin d'éviter les calculs redondants). D'autres méthodes d'exploration existent telles que Bassin Hopping, la méta-dynamique, et les algorithmes génétiques. Si le nombre de degrés de liberté est important, il est en principe impossible d'être assuré d'avoir trouvé le minimum global. Des exemples de recherche de minimum global avec un algorithme génétique sont décrits pour un système avec 11,12 ou 13 molécules d'eau dans [255] et de 3 à 15 molécules dans [256]. La manière de rechercher la structure optimale, pour des nano particules est détaillée dans la référence [257].

Chapitre 3

Résultats

3.1 Modélisation des glaces

Dans le chapitre introduction générale (voir 1), nous avons rappelé les connaissances actuelles sur la glace interstellaire et en particulier que :

- La porosité de la glace dans le MIS reste encore mal connue.
- La glace pourrait se trouver sous forme cristalline ou amorphe.
- Il n'y a pas d'indication précise de sa densité locale.

Au vu de ces constatations, il a été décidé de générer 4 phases de glace : hexagonale (**Ih**), cubique (**Ic**), amorphe haute (**HDA**) et basse densité (**LDA**). De plus, dans le but de comprendre l'interaction PAH-glace, le problème est plus simple à résoudre si l'on ne prend pas en compte la porosité. Dans cette section, la procédure de génération des glaces par dynamique moléculaire classique avec l'utilisation de champ de force sera exposée.

3.1.1 Génération des glaces

Les glaces utilisées sont cristallines (Ic, Ih) et de types *proton disordered*, les glaces amorphes HDA et LDA ont été produites suivant le même protocole détaillé dans une étude expérimentale antérieure [258]. Expérimentalement, la glace Ih est convertie en glace HDA en appliquant

une pression de plus de 10 kbar à une température de 77 K. La densité de cette phase HDA à pression ambiante est de 1.17 g/ml [258]. La phase métastable HDA est transformée en LDA si l'on réchauffe l'échantillon à 130 K tout en conservant une pression à 1 atm. La densité de la glace LDA à 77 K est alors de 0.94 g/ml [258]. Pour la génération, les calculs de dynamique moléculaire ont été réalisés avec la version 5.0.3 du logiciel Gromacs [259]. Nous avons utilisé le potentiel TIP4P/2005 [236] pour le calcul des forces entre les molécules d'eau et la justification de ce choix sera donnée dans la section suivante. Pour la génération de la glace, le barostat et thermostat de Berendsen [215] ont été utilisés avec une constante de temps de couplage de 2.0 ps et 0.5 ps respectivement. Les trajectoires sont propagées avec une constante de temps de 1 fs (suffisant comme les liaisons chimiques sont conservées rigides). Les interactions électrostatiques et Lennard Jones sont coupées à 1nm. Au-delà de 1nm, l'interaction électrostatique est calculée avec la méthode du *Particle-Mesh Ewald* (PME) [260] avec une tolérance de 10^{-5} , une interpolation cubique du quatrième ordre et une grille de fourrier d'espacement 0.12nm. Les conditions périodiques ont été appliquées sur la boîte dans les trois directions. Le système est équilibré à 77 K dans l'ensemble NPT. La glace Ih générée contient 3360 molécules d'eau (2592 pour la Ic). L'échantillon cristallin est équilibré à 77K et 1 bar pendant 10ns. La pression est ensuite graduellement augmentée par pas de 1.5 bar toutes les 5 ns jusqu'à atteindre 15 kbar. La densité est alors maximale. La pression est diminuée de nouveau par intervalle de 1.5bar. La phase HDA métastable est obtenue avec une densité de 1.186 g/ml, proche de la valeur expérimentale [261]. Un recuit de la HDA est exécuté en chauffant l'échantillon jusqu'à 200K pour le refroidir de nouveau à 77K. Le recuit dure 260 ns. La glace LDA est obtenue avec une densité de 0.954 g/ml (bien meilleure que celle obtenue dans la ref [258] qui était égale à 0.987g/ml). La densité avec le potentiel TIP4P/2005 pour les différentes phases de la glace est en bon accord avec les valeurs expérimentales (voir tableau 3.1). Une vue du dessus de chaque glace est représentée sur la figure (3.1).

	Ic	Ih	HDA	LDA
ρ_{num}	0.945	0.945	1.173	0.954
ρ_{exp}	0.943 [262]	0.932 [262]	1.170 [258]	0.940 [258]
L_x	4.026	4.474	4.162	4.458
L_y	4.649	4.650	4.325	4.633
L_z	4.384	5.114	4.757	5.096

Tableau 3.1 – Densités simulées ρ_{num} (g/ml) avec le potentiel TIP4P/2005 et comparées avec les valeurs expérimentales ρ_{exp} (g/ml) [261], pour les différentes glaces à 77 K. Les dimensions de la boîte, L_x , L_y , L_z sont données en nm, et correspondent aux valeurs moyennes sur la dernière nanoseconde de simulation.

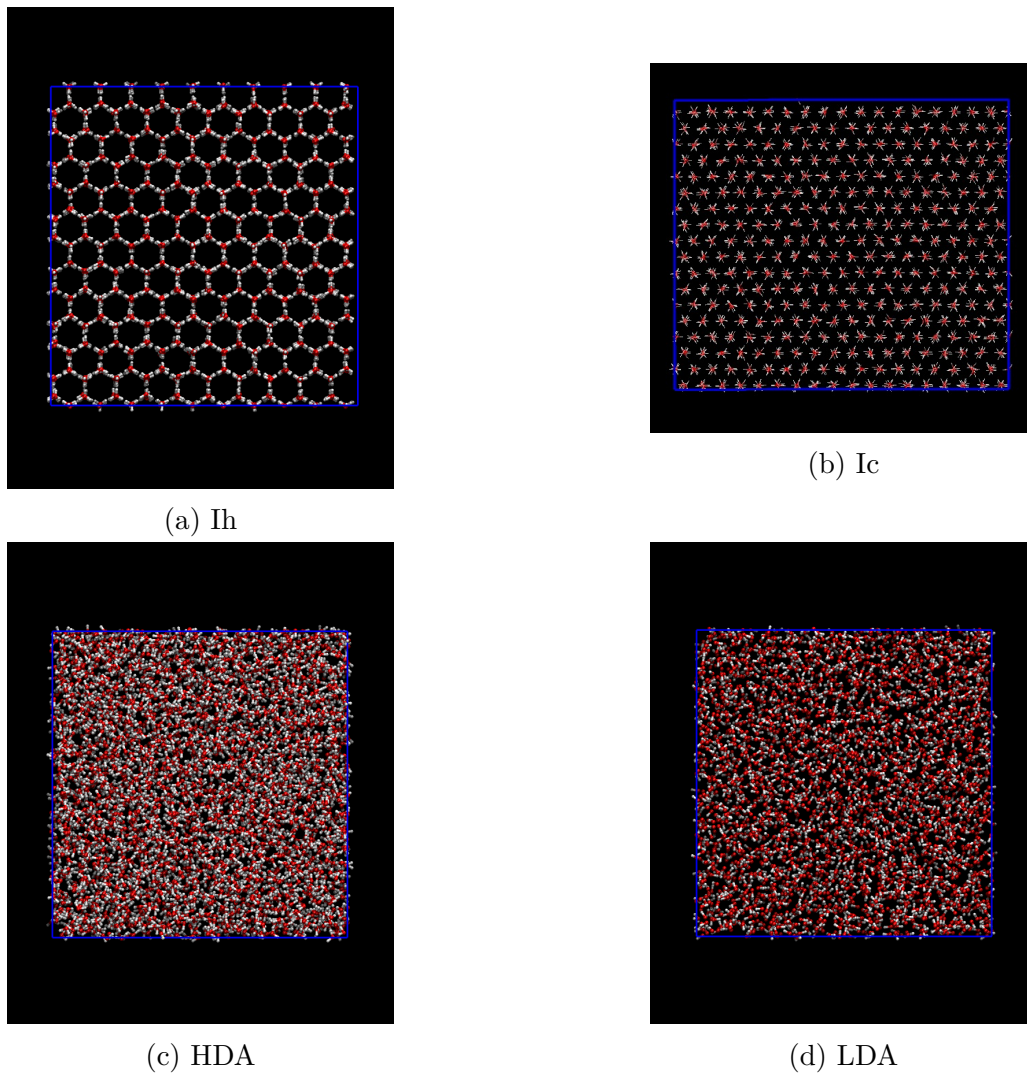


FIGURE 3.1 – Vu du dessus des boîtes de glace.

Pour justifier le choix du potentiel TIP4P/2005, les distributions radiales simulées sont comparées aux données expérimentales disponibles (fig 3.2). En ce qui concerne la distance O-O dans la glace hexagonale, les positions des maxima calculées sont proches des données issues de diffraction X [263].

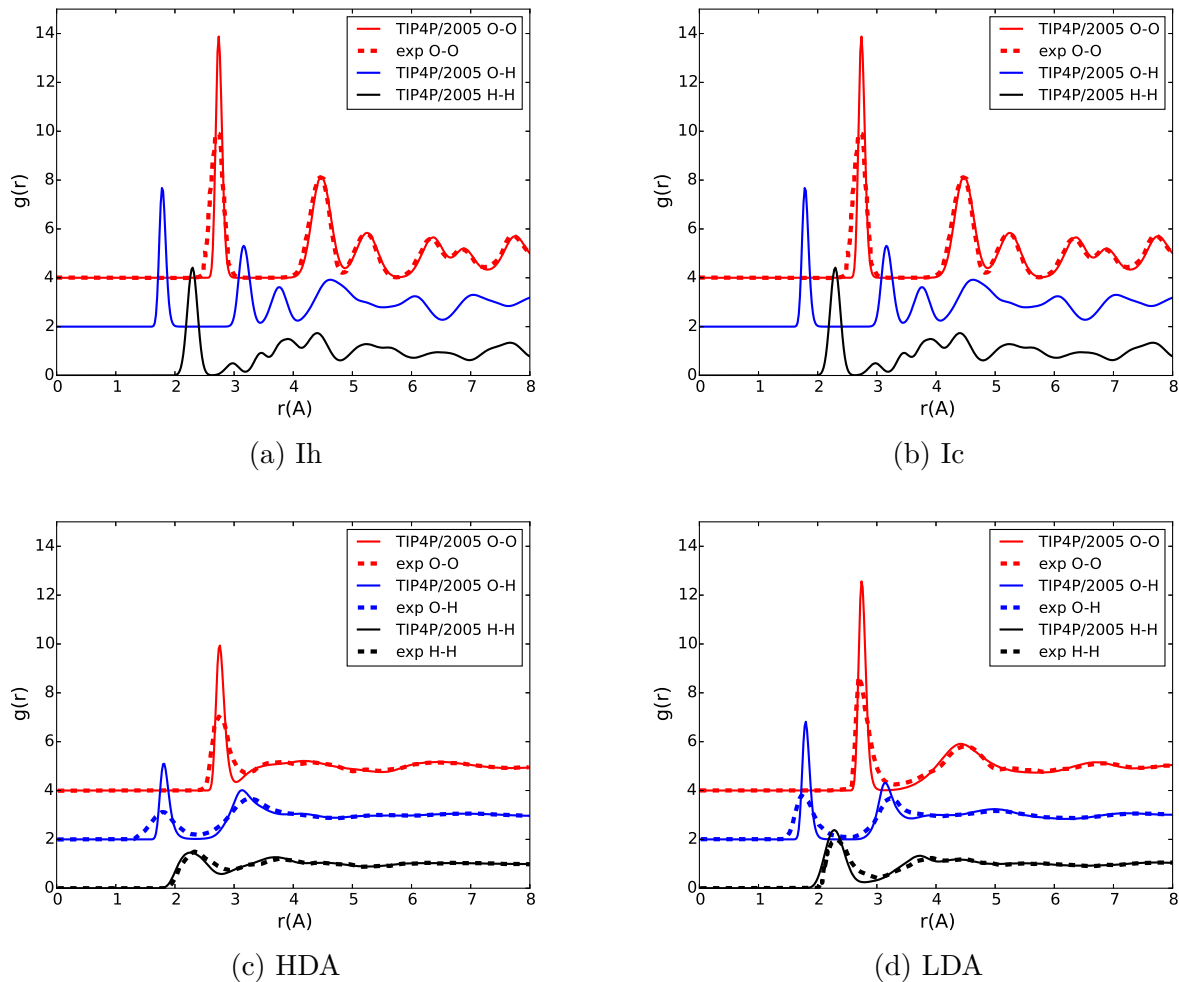


FIGURE 3.2 – Fonctions de distribution radiale O-O, O-H et H-H. Les courbes expérimentales sont tirées de [263] pour la glace Ih et [264] pour les glaces amorphes HDA, LDA.

Cependant, les pics sont plus étroits que ceux de l'expérience. Cela indique que le potentiel structure trop la glace. Néanmoins, comme des trajectoires classiques ont été utilisées, il est connu que la diffusion serait améliorée en utilisant des trajectoires incluant des effets quantiques. En effet, une étude en Path Integral MD avec le potentiel q-TIP4P/F a montré que l'inclusion des effets quantiques nucléaires conduit à un élargissement des pics des RDFs [265, 266]. L'article [265] compare les RDFs de la glace HDA avec et sans prise en compte des effets nucléaires 3.3. L'augmentation du désordre peut alors être observée par la prise en compte des effets

quantiques.

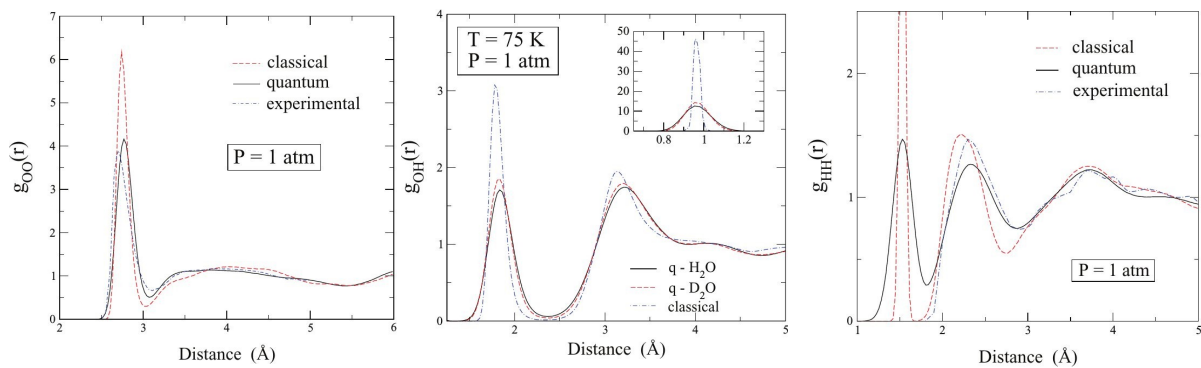


FIGURE 3.3 – Figure extraite de [265].

Dans cette même étude [265], les auteurs étudient la modification de la position O-H du premier pic de solvation sous l'influence de la pression (voir fig 3.4). Il est intéressant d'observer que la pente des courbes est la même pour la simulation quantique ou classique. Ceci explique nos bons résultats quant aux formes des RDFs et des densités des différentes glaces générées par le processus décrit précédemment. De plus, si l'on compare la densité calculée par les auteurs de [265] et nos valeurs au cours de la compression de la glace Ih et de la décompression pour former la glace HDA, on constate que les cycles sont quasi identiques (fig 3.5). Pour une meilleure comparaison, il aurait fallu pousser nos simulations au-delà de 15 kbar.

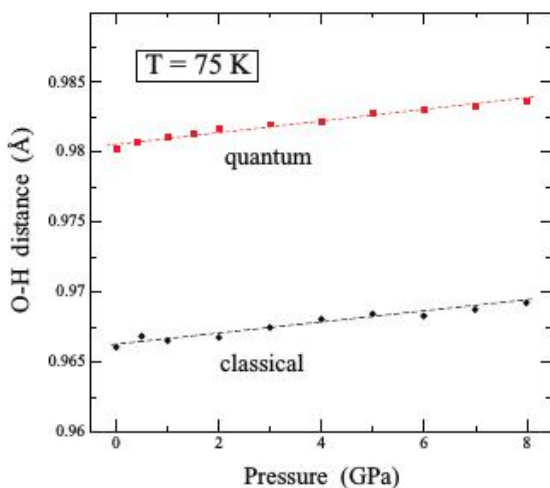


FIGURE 3.4 – Variation de la distance O-H pour la première couche de solvation en fonction de la pression. Figure extraite de [265].

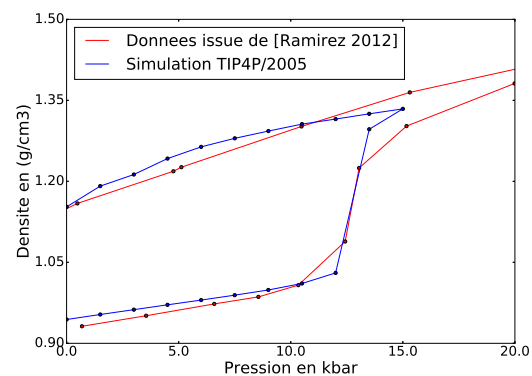


FIGURE 3.5 – Création de la glace HDA à partir de Ih, à 77K pour nos simulations et comparée aux simulations de la réf [265] à 75 K.

Les effets quantiques nucléaires n'étant pas cruciaux pour les phénomènes qui nous intéressent, c'est l'outil de simulation classique qui est choisi au vu du nombre de systèmes PAH-glace à étudier.

De plus, les densités calculées sont proches de celles expérimentales que ce soit pour la glace cristalline ou amorphe. Nous pouvons ajouter que ce potentiel permet de produire les mêmes distributions radiales qu'un potentiel E3B incluant un terme à trois corps [258]. La comparaison n'est pas présentée ici, car les courbes se superposent. Les distributions des angles O-O-O (fig 3.6) sont également bien reproduites par le modèle TIP4P/2005 en comparaison avec le modèle E3B [258]. À noter que la génération de la glace LDA et HDA a également été étudiée avec le potentiel TIP4P dans [267], mais la densité obtenue pour la HDA est trop élevée (1.25g/ml).

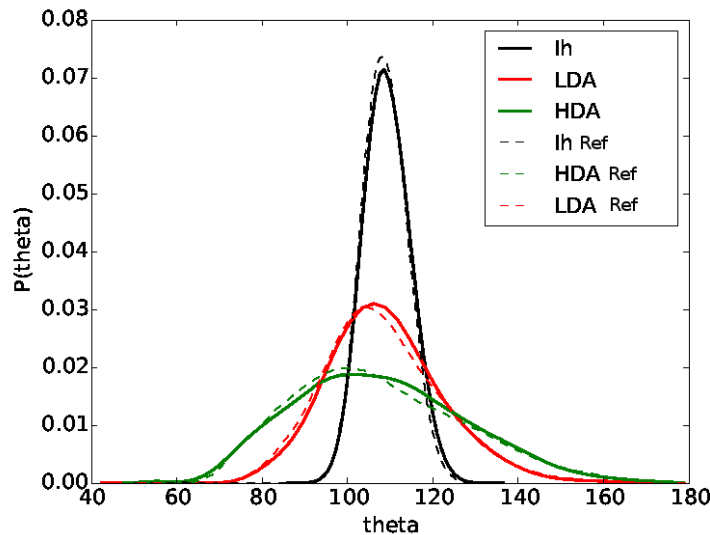


FIGURE 3.6 – Distributions des angles O-O-O pour les glaces Ih, LDA, HDA superposées aux données de [258] notées "Ref" sur la figure.

3.1.2 Validation et comparaison des champs de force

3.1.2.1 TIP4P/2005

Le potentiel TIP4P/2005 (Transferable Intermolecular Potential) est un modèle rigide à 4 sites, dont trois sont pour des charges et un pour les interactions de Lennard-Jones. Une illustration

des différents sites du modèle TIP4P/2005 se trouve sur la figure 3.7. Ils existent plusieurs modèles rigides à 4 sites tels que le BF, TIPS2, TIP4P, TIP4P-Ew, TIP4P/ice TIP4P/2005 et généralement ceux-ci sont caractérisés par de nouvelles corrections introduites pour considérer les interactions au delà du rayon de coupure (voir chapitre "Approches théoriques"). Par exemple le modèle TIP4P-EW a été reparamétrisé suite à l'utilisation des sommations d'Ewald. Le modèle TIP4P/ice [236] incorporait dans sa fonction coût la densité de l'eau liquide à pres-

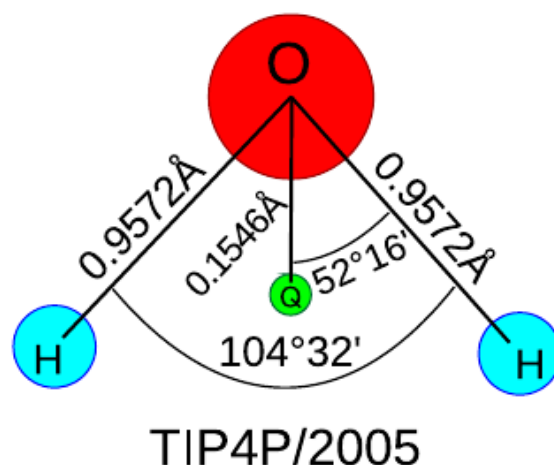


FIGURE 3.7 – Représentation de l'eau avec le modèle TIP4P/2005. Le schéma est extrait de la référence [268].

sion et température ambiantes ainsi que l'intervalle de stabilité de la glace III (la densité de la glace II et V a été contrainte, mais son poids sur les paramètres retenus est faible). Dans la même philosophie, le potentiel TIP4P/2005 a conservé les mêmes contraintes d'observables à reproduire sauf que la température de maximum de densité a été utilisée plutôt que la température de fusion de la glace hexagonale. Les propriétés de densités obtenues avec le TIP4P/2005 pour les différentes phases sont excellentes en comparaison des autres potentiels, comme représentés sur la figure 3.8. Dans l'article [236], Abascal et Vega déterminent également différentes propriétés thermodynamiques des phases solides et liquides. Les températures sont comprises entre 123 et 573K et la pression monte jusqu'à 40000 bars. Les variations en température de la compressibilité isotherme et du coefficient de dilatation thermique sont notamment bien reproduites. Comme nous cherchons à reproduire un changement de densité sous la pression et ensuite sous la température (recuit pour former la glace LDA) nous sommes confiants sur le choix de ce potentiel.

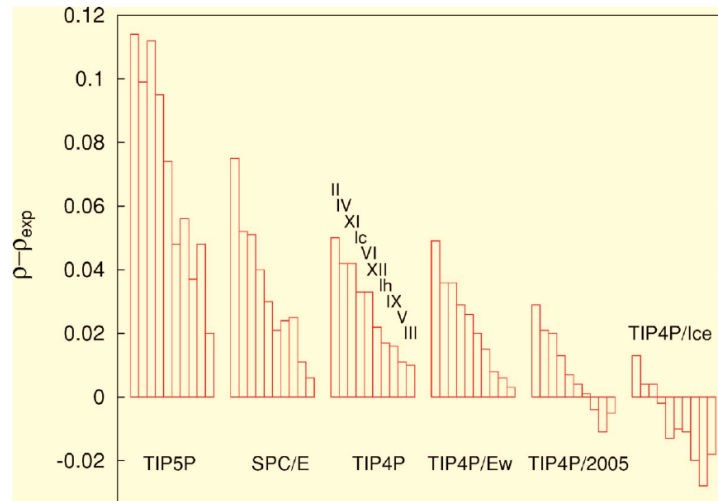
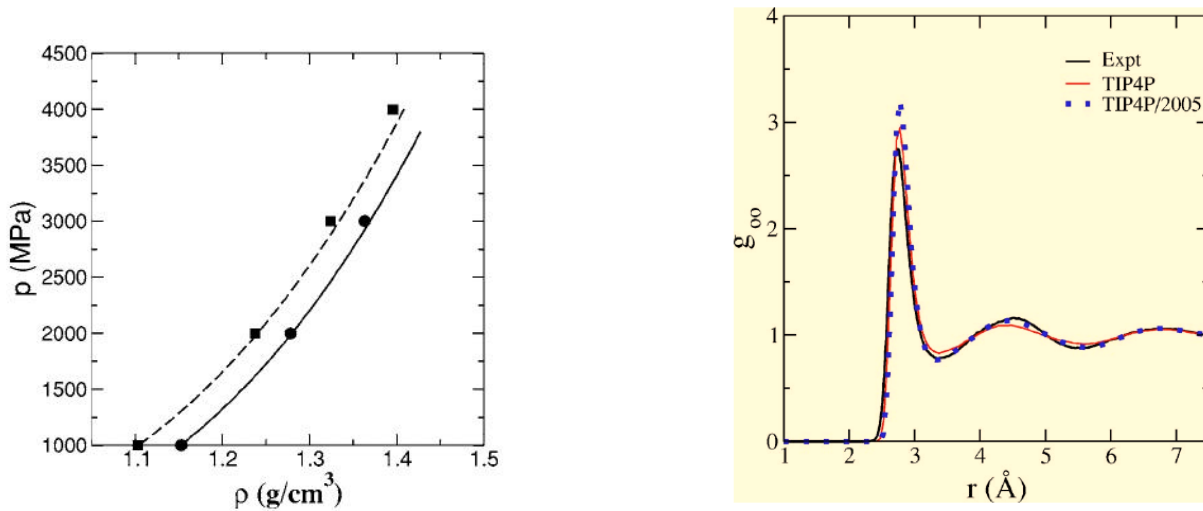


FIGURE 3.8 – Écarts par rapport à la densité des glaces issues d'expériences exprimés en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La figure est extraite de [236].

De plus, la variation de la densité de l'eau liquide (état désordonné et donc ressemblant aux glaces LDA et HDA cibles) en fonction de la pression pour deux températures (573 et 473K, voir fig 3.9a) montre de bonnes similarités avec les données expérimentales. Ce résultat renforce notre choix sur ce potentiel pour modéliser la glace HDA.

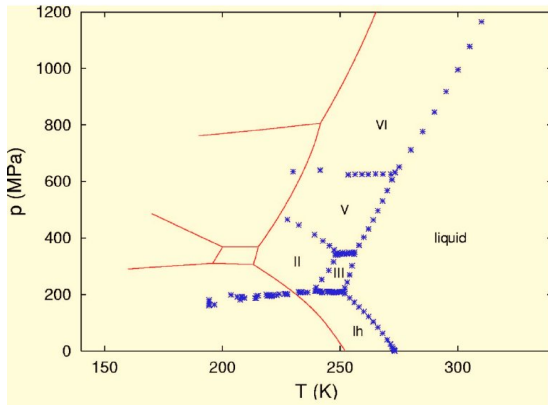


(a) Variation de la densité de l'eau en fonction de la pression. Les valeurs expérimentales sont représentées par des lignes. Les cercles et les carrés représentent respectivement les simulations à $T=473$ K et $T=573$ K.

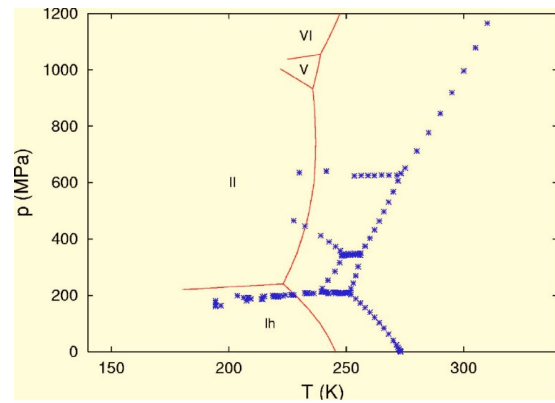
(b) RDF Oxygène-Oxygène pour l'eau à 298K. Les lignes noires épaisses, rouges fines et bleues fines correspondent respectivement aux valeurs expérimentales (voir ref [236]), aux simulations avec le potentiel TIP4P et TIP4P/2005.

FIGURE 3.9 – Les figures sont extraites de [236].

Pour conclure, le potentiel TIP4P/2005 permet de mieux simuler le diagramme des phases de l'eau que son prédécesseur TIP4P-Ew (voir sur figure 3.10). Le fait que la température de fusion soit décalée vers des températures plus basses ne constitue pas un problème, car nos simulations sont réalisées à basse température.



(a) Diagramme de phase de l'eau avec le potentiel TIP4P/2005.



(b) Diagramme de phase de l'eau avec le potentiel TIP4P-Ew.

FIGURE 3.10 – Les figures sont extraites de [236]. Les symboles étoiles correspondent aux données expérimentales. Les lignes continues sont les données issues de simulations.

Au vu des points exposés dans cette partie sur le potentiel TIP4P/2005 (une partie de ces points est exposée dans [269]) et des bons résultats lors de la génération de la glace, le choix de ce potentiel pour simuler les phases amorphes et cristallines de notre étude paraît approprié.

3.1.2.2 SWM4-NDP

Le potentiel SWM4-NDP, introduit dans la référence [270] a été utilisé afin de comparer la capacité de deux champs de force polarisables différents à modéliser la glace Ih. Ces résultats sont exposés dans la partie 3.1.3.

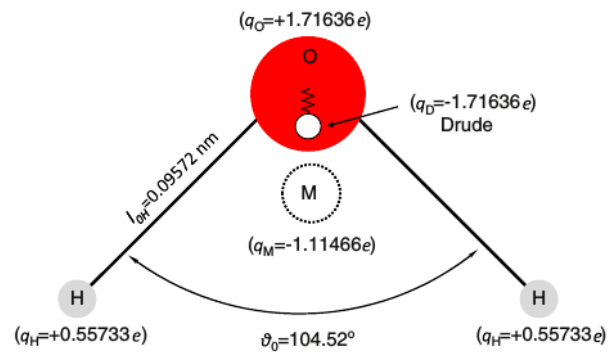


FIGURE 3.11 – Représentation des sites du modèle SWM4-NDP [160]. La figure est extraite de [271].

Dans ce modèle, la polarisation explicite est modélisée par un oscillateur classique de Drude, ce concept ayant été présenté dans le paragraphe 2.2.1.2. Une charge sans masse est attachée par un ressort et placée sur l'oxygène, tout en conservant la topologie du modèle TIP4P [272] (voir figure 3.11). Le potentiel SWM4-NDP est une reparamétrisation du potentiel SWM4-DP, [273] mais avec une charge de Drude négative. Avec ce type de modèle, le champ électrique doit être recalculé de manière auto cohérente à chaque itération, ce qui implique un coût numérique important en ce qui concerne le temps de calcul. Les auteurs ont montré dans [160] qu'en associant une faible masse à la charge de Drude (ainsi la position de la charge est intégrée dans les équations dynamiques) et qu'en propageant classiquement la trajectoire de l'ensemble des degrés de liberté les résultats sont semblables aux simulations utilisant les cycles SCF pour déterminer le dipôle à chaque pas de temps. Le pas de temps doit être assez petit pour que la charge de Drude atteigne son minimum dans un temps caractéristique plus petit que le déplacement de la molécule d'eau à laquelle elle est attachée. À noter que la distribution radiale de l'eau liquide avec ce modèle n'est pas satisfaisante (voir figure 3.12a), la distribution O-O est trop plate et le premier maximum de la distribution O-H est trop éloigné. Les résultats sont moins bons sur ce point que pour le TIP4P/2005. Un modèle avec une charge de Drude et un terme de transfert de charge [162] permet d'améliorer la densité en fonction de la température. Par contre, le nombre d'observables calculées est insuffisant pour connaître le domaine d'utilisation de ce modèle [162].

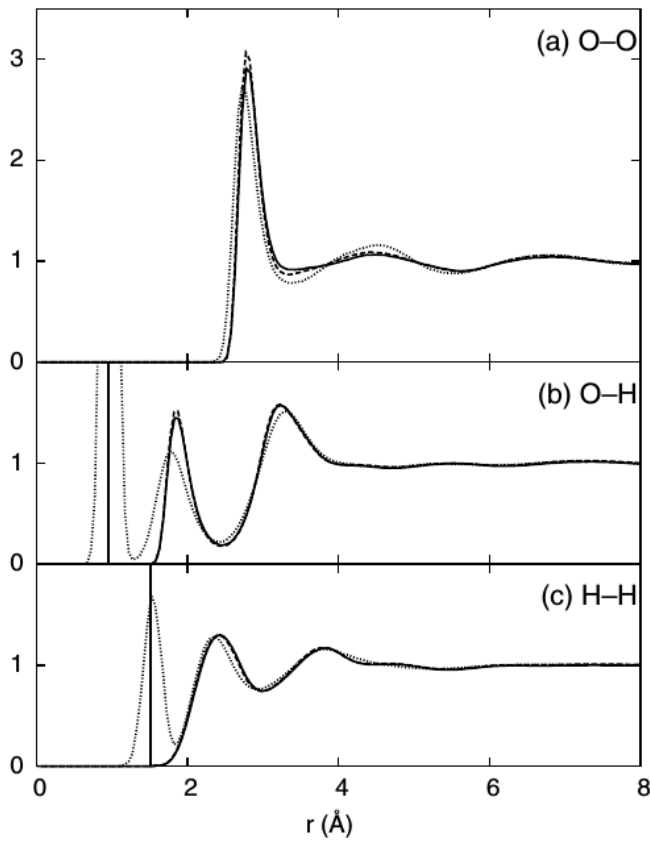
3.1.2.3 TCPEP/2013

Le modèle TCPEP/2013, présenté dans [161], est un modèle polarisable qui se caractérise par un bon compromis entre nombre de paramètres et données *ab initio* de référence. Les modèles polarisables sont indispensables en particulier pour traiter les milieux ioniques. Ce dernier a été développé dans ce but.

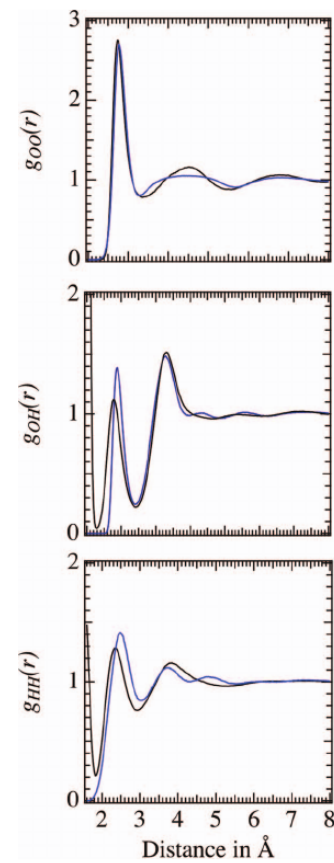
Le modèle TCPEP/2013 est basé sur un modèle avec trois charges, un site polarisable, et un terme multi corps anisotrope à courte portée représenté par des fonctions permettant de décrire au mieux la liaison hydrogène. Les paramètres de ce modèle ont été déterminés pour reproduire les énergies et géométries d'agrégats d'eau allant du dimère à l'hexamère, ainsi que la densité et l'enthalpie de vaporisation aux conditions ambiantes. Les détails du paramétrage du potentiel sont reportés dans l'article [161]. La densité de l'eau liquide aux conditions ambiantes est correctement reproduite (ce qui est normal vu que c'est une contrainte de paramétrisation). La dépendance en pression du maximum est correctement reproduite (allant de 6 à 10K au-dessus de la valeur expérimentale). Les RDFs O-O sont également bien reproduites pour le premier pic de solvation, comme montré sur la figure 3.12b. La compressibilité calculée aux conditions ambiantes avec ce modèle est de $45 \times 10^6 \text{bar}^{-1}$, valeur très proche de la donnée expérimentale de $45.3 \times 10^6 \text{bar}^{-1}$. L'enthalpie de vaporisation et sa dépendance avec la température est également bonne, ainsi que la température d'ébullition ($T_{\text{simu}} = 383\text{K}$). Pour résumer, le modèle TCPEP/2013 reproduit bien un certain nombre de données expérimentales pour l'eau liquide.

3.1.3 Comparaison de propriétés caractéristiques

Comme l'équipe PCMT contribue au développement du potentiel TCPEP/2013, nous avons cherché à connaître sa capacité à simuler la glace cristalline. En effet, il est connu que les champs de force polarisable ont une température de fusion beaucoup trop faible. Nous avons voulu vérifier si, avec le potentiel TCPEP/2013, le problème de stabilité de la glace cristalline existait. Nous avons également utilisé le potentiel SWM4-NDP afin de le comparer au TCPEP/2013.



(a) RDFs pour la distance OO, OH et HH aux conditions ambiantes de température et pression. Trait continu : SWM4-NDP; Trait pointillé : SWM4-DP [273]; Pointillé données expérimentales de [274]. La figure est extraite de [270].



(b) RDFs pour la distance OO, OH et HH aux conditions ambiantes de température et pression. Ligne bleue : TCPEP/2013; ligne noire : données expérimentales de [274]. Les figures sont adaptées de [161].

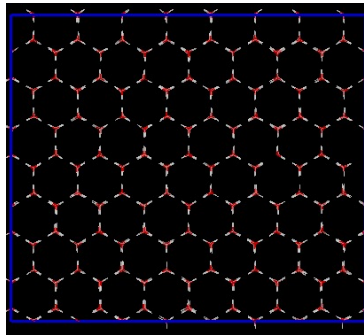
FIGURE 3.12 – RDFs pour les potentiels SWM4-NDP et TCPEP/2013.

Simulation

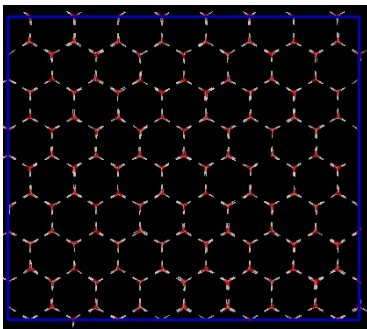
La glace hexagonale *proton disordered* est utilisée afin d'avoir plus de sites d'adsorption différents lorsqu'une interface est créée pour de futures adsorptions de PAH. Pour les options de simulation, nous avons utilisé les mêmes que celles explicitées dans l'introduction de 3.1.1 mis à part que nous nous plaçons dans l'ensemble NVT. La boîte de simulation contenait 1024 molécules d'eau.

Instantanés pour les différents potentiels

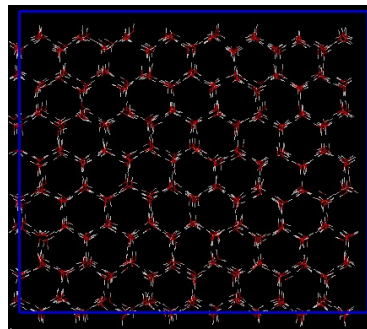
Afin de tester la stabilité de la glace à très faible température, une simulation à 5K est réalisée. Dès les premières picosecondes, les résultats donnent une mauvaise structuration de la glace pour les deux champs de force polarisables. Ceci est observable sur les illustrations montrées figure 3.13 avec la déformation des hexagones sur la figure 3.14 .



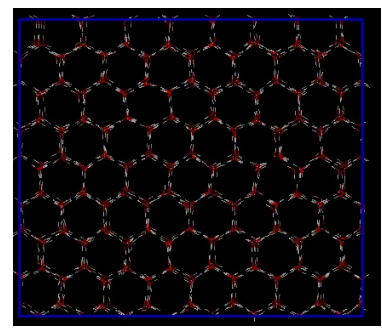
(a) Configuration initiale pour la glace hexagonale.



(b) Configuration après 100 ps pour le modèle TIP4P/2005.

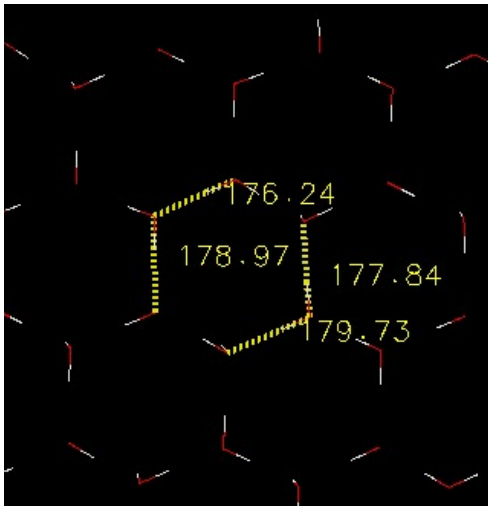


(c) Configuration après 1 ps pour le modèle TCPEP/2013.

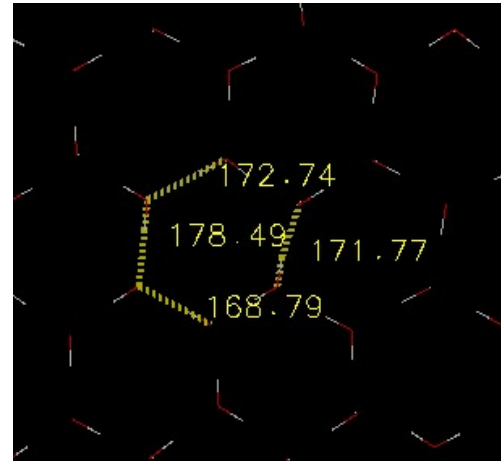


(d) Configuration après 1 ps pour le modèle SWM4-NDP.

FIGURE 3.13 – Vu du dessus d'une boîte de simulation pour de la glace hexagonale dans la direction du plan basal.



(a) Configuration après 1ps pour le modèle TIP4P/2005 avec les angles O-H-O d'un hexagone.



(b) Configuration après 1ps pour le modèle SWM4-NDP avec les angles O-H-O d'un hexagone.

FIGURE 3.14 – Comparaison des angles d'un hexagone de la glace hexagonale à 5K pour le modèle TIP4P/2005 et le SWM4-NDP.

Gladich et Roeselova ont étudié la glace proche de la température de fusion [275] et ont calculé les dipôles, quadrupôles, permanents et induits. Les auteurs ont montré que pour les champs de forces avec trois charges permanentes et non polarisables la température de fusion a une relation linéaire avec le quadrupôle de la molécule. Cependant cette relation ne fonctionne pas pour le potentiel SWM4-NDP comme indiqué sur la figure 3.15.

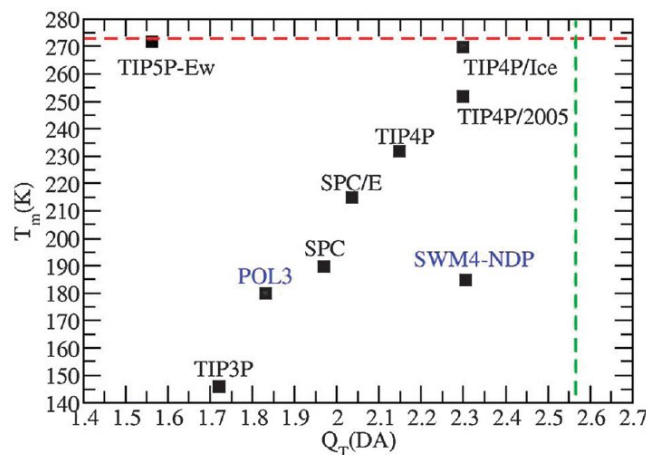


FIGURE 3.15 – Température de fusion de la glace Ih à un bar en fonction du quadrupôle totale Q_T de la molécule d'eau pour différents modèles. La figure est tirée de [275]. Les tirets correspondent aux quadrupôle phase gazeuse de la molécule d'eau (ligne verticale) et à la température de fusion (ligne horizontale).

Les auteurs énoncent que la température de fusion est reliée à l'ordre de la structure simulée. Néanmoins, ce paramètre n'est pas le seul à prendre en compte vu que les potentiels SPC/E, TIP4P/2005 and TIP4P/Ice ont les mêmes distributions du paramètre d'ordre tétraédrique, tout en ayant des températures de fusion différentes (voir fig 3.17). Le paramètre d'ordre tétraédrique est déterminé par l'intermédiaire de la distribution de l'angle O-O_s-O (le calcul des distributions des angles O-O_s-O est détaillé dans l'annexe B). Un angle O-O_s-O est représenté sur la figure 3.16). Plus la glace s'éloigne d'une représentation tétraédrique et plus le paramètre q est petit (une valeur de 1 correspond à un tétraèdre pour un angle d'environ 109.47°). Sans même calculer ce paramètre, il est directement visible sur les figures 3.13 que même à 5K le paramètre q ne sera pas bon pour les deux champs de force polarisables. Nous avons alors cherché quelle déstructuration la glace subit et son implication énergétique. Nous donnerons des perspectives sur ce que nous souhaiterions faire à l'avenir comme tests pour trouver un champ de force polarisable décrivant correctement la glace cristalline.

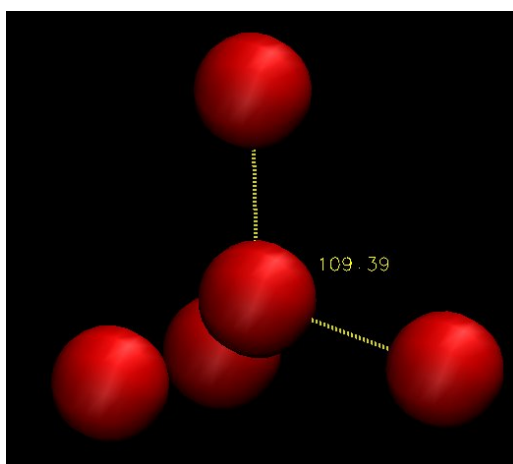


FIGURE 3.16 – Représentation de l'angle O-O-O sur un tétraèdre extrait de la glace hexagonale de la simulation à 5K avec le potentiel TIP4P/2005. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Fonction de distribution radiale et densité

Une manière, d'avoir une information structurale d'un solide est de tracer les RDFs. Les RDFs O-O, O-H, H-H (respectivement voir 3.18,C.1,C.2) ont été calculées pour deux températures :

- 77K puisqu'il existe des données expérimentales

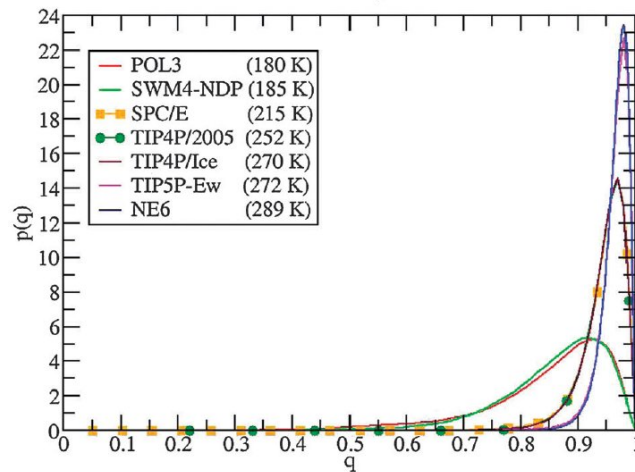
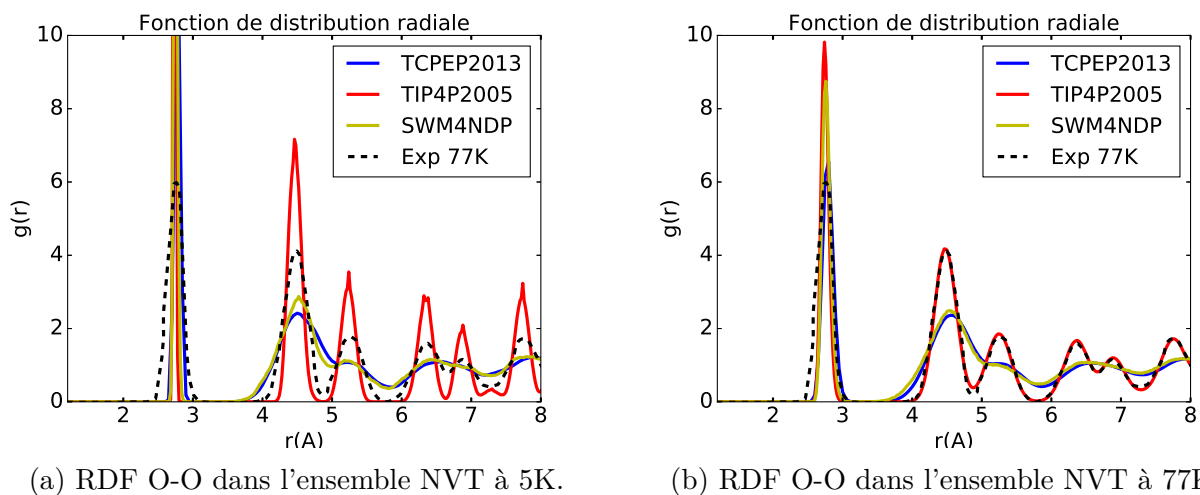


FIGURE 3.17 – Fonction de densité de probabilité paramètre tétraédrique d'ordre pour de la glace à 1 bar à la température de fusion correspondant au modèle. La figure est extraite de l'article [275].

- 5K afin d'observer les différences malgré la faible énergie cinétique du système à 5K.

Nous avons déjà vu que la distribution des distances O-O après la première sphère de solvation est très bien reproduite pour le potentiel TIP4P/2005. En revanche, que ce soit pour les distances O-O, O-H et H-H il est observé, que pour les deux champs de force polarisables, la glace perd sa structuration et ce même à 5K. Ceci corrobore la déformation de l'hexagone (figure 3.14) observée avec le modèle SWM4-NDP et TCPEP/2013.



(a) RDF O-O dans l'ensemble NVT à 5K.

(b) RDF O-O dans l'ensemble NVT à 77K.

FIGURE 3.18 – Comparaison des RDFs O-O pour les modèles TIP4P/2005, TCPEP/2013 et SWM4-NDP. Données expérimentales issues de [263].

Vu que le paramètre d'ordre a déjà été étudié dans [275], nous avons choisi des critères géo-

métriques quantifiant la différence sur les angles O-H-O (voir figure 3.19a) et l'angle O-H-plan H_2O (défini comme l'angle entre le vecteur O-H d'une molécule avec la normale au plan de la molécule d'eau la plus proche, voir la figure 3.19b) dû aux potentiels polarisables. Les moyennes et les écarts types des angles sont reportés dans le tableau 3.2.



(a) Représentation de l'angle O-H-O.

(b) Représentation de l'angle O-H-Plan.

FIGURE 3.19 – Définitions des angles utilisés pour les comparaisons entre les différents potentiels.

-	TCPEP/2013	SWM4-NDP	TIP4P/2005
5K angle O-H-O	162.5 +/- (5.7)	173.7 +/- (3.4)	178.1 +/- (1.1)
77K angle O-H-O	162.5 +/- (7.6)	171.0 +/- (4.8)	173.2 +/- (3.6)
5K Angle plan H_2O et liaison OH	57.7 +/- (3.29)	54.0 +/- (11.5)	56.0 +/- (3.3)
77K Angle plan H_2O et liaison OH	57.7 +/- (10.4)	54.0 +/- (14.0)	56.2 +/- (8.2)
5K Angle O-O-O tétraèdre	-	109.2 +/- (6.4)	109.4 +/- (3.0)
77K Angle O-O-O tétraèdre	-	109.0 +/- (9.1)	109.3 +/- (5.2)

Tableau 3.2 – Données structurales des angles pour des dynamiques dans l'ensemble NVT à 5K ou 77K pour différents potentiels. Le potentiel TCPEP/2013 se démarque fortement des deux autres potentiels.

Au vu des résultats exposés dans le tableau nous pouvons dire que dès 5K il y a des différences pour les angles O-H-O entre les potentiels, avec notamment le modèle TCPEP pour l'angle O-H-H qui s'écarte la valeur désirée de 180 degrés. Pour l'angle O-H-plan le comportement n'est pas le même entre le TCPEP/2013 et le SWM4-NDP. Le modèle TCPEP/2013 contient un terme explicite angulaire pour la liaison hydrogène et produit un puits de potentiel plus étroit

que le SWM4-NDP. Pour les angles tétraédriques, les données pour le TCPEP/2013 ne sont pas disponibles. Ce qui est certain, c'est qu'à 5K le modèle SMW4NDP a un écart type plus élevé que le TIP4P/2005 et au vu des RDF O-O, un écart type encore plus important est attendu pour le TCPEP/2013. Ces disparités sont visibles sur les distributions des angles O-O-O et O-H-O sur les figures 3.20,3.21 et on peut remarquer que systématiquement les distributions sont plus étalées à température de simulation égale pour les champs de force polarisables. De plus, avec le potentiel TCPEP/2013 l'angle O-H-H est vraiment trop faible avec une moyenne à 5K de 162.5. Nous verrons par la suite que l'on peut expliquer avec les agrégats à six molécules d'eau cette mauvaise orientation des molécules.

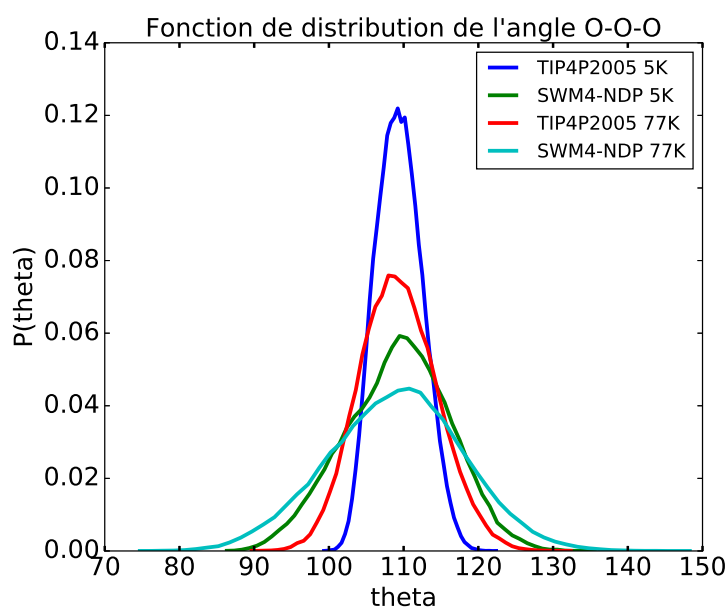


FIGURE 3.20 – Fonction de distribution des angles tétraédriques O-O-O.

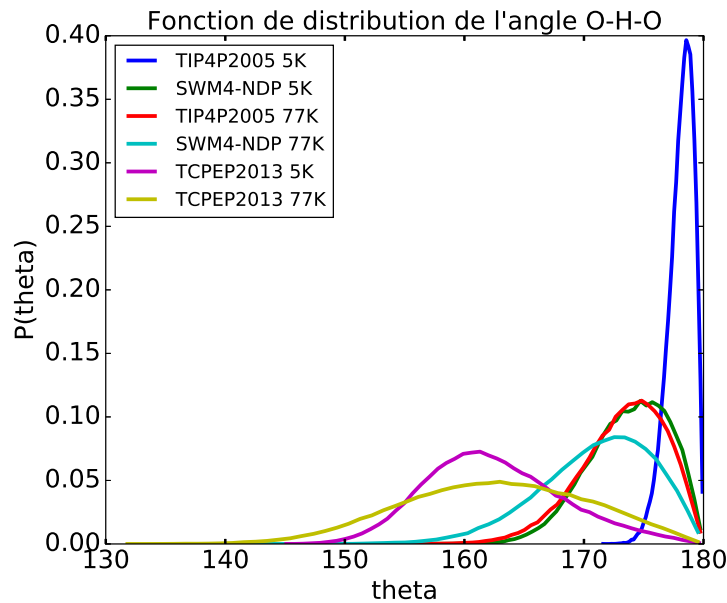
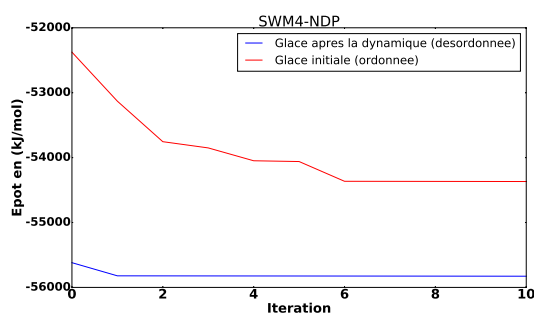


FIGURE 3.21 – Fonction de distribution pour les angles O-H-O.

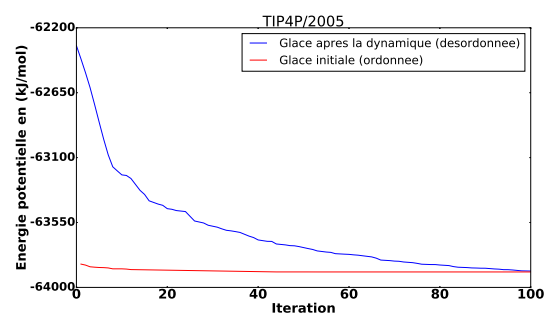
Énergie de la glace hexagonale "ordonnée et désordonnée"

La boîte de simulation initiale de la glace hexagonale est nommée géométrie "ordonnée", ce qui correspond à l'instant $t=0$. La géométrie "désordonnée" est la configuration finale issue de la trajectoire avec le potentiel polarisable SWM4-NDP. Nous avons vu que la polarisation implique une augmentation du désordre qui se traduit par une augmentation des largeurs des distributions radiales et des angles. Pour chercher à comprendre ceci, nous avons effectué une minimisation à partir de la boîte initiale I_h ordonnée avec le potentiel TIP4P/2005 et le SWM4-NDP. Dans les deux cas, la structure est stable et les angles ne se déforment pas. Une très faible variation géométrique peut faire varier l'énergie comme observée sur la figure 3.22a. Nous effectuons une minimisation de l'énergie et nous comparons les énergies. La configuration désordonnée à 5K est plus stable avec le modèle SWM4-NDP. Il est alors clair que le modèle SWM4-NDP n'est pas adapté pour la glace cristalline sachant que sa structure la plus stable n'est justement pas celle-ci. Il y a donc une très faible barrière entre la configuration stable à 5K et celle initiale. Il est à noter qu'en partant de la configuration désordonnée, en effectuant une minimisation de l'énergie avec le potentiel TIP4P/2005 la structure ordonnée est obtenue. La configuration stable pour le potentiel TIP4P/2005 est donc bien la glace hexagonale "or-

donnée". La variation de l'énergie potentielle lors de la minimisation pour les configurations ordonnée et désordonnée est reportée sur la figure 3.22. Nous pouvons conclure en regardant les figures 3.22a et 3.22b que c'est bien la polarisation qui explique ce changement de géométrie. Ce changement de géométrie provient du dipôle hors plan dû à la répulsion de la charge de Drude avec la charge négative des molécules d'eau environnantes (le dipôle comporte une contribution hors plan comme indiqué dans [275]). Ainsi pour diminuer l'énergie de polarisation, la structure va se distordre (si l'on passe la très faible barrière) et avoir la structure stable nommée "désordonnée". Cette faible variation de distance O-O dans la première sphère de solvation implique un désordre plus grand sur les sphères de solvation suivantes, comme observé sur les RDFs O-O des figures 3.18. Les auteurs de [275] concluent que le problème provient de la polarisabilité isotrope. Dans le modèle TCPEP/2013, une anisotropie est introduite avec la liaison hydrogène (ce qui explique les différences de comportement suivant les angles entre les potentiels TCPEP/2013 et SWM4-NDP).



(a) Toutes les contributions sont incluses. Simulation avec le modèle SWM4-NDP.



(b) Toutes les contributions sont incluses. Simulation avec le modèle TIP4P/2005.

FIGURE 3.22 – Évolution des contributions de l'énergie potentielle pour deux configurations initiales différentes au cours d'une minimisation de l'énergie. La boîte de simulation comporte 1024 molécules d'eau.

Énergies des agrégats

Nous avons observé précédemment qu'avec les champs de force polarisables, ici TCPEP/2013 et SWM4-NDP, les hexagones de la glace se déforment. Pour mieux comprendre ce phénomène, les énergies de cluster d'eau ont été calculées du dimère au décimère. Pour cela nous avons utilisé comme structures initiales les géométries optimisées avec la méthode RI-MP2/aug-cc-pVDZ présentées dans l'article [276] (représentées en annexe D). À partir de celles-ci, nous

avons effectué une minimisation de l'énergie avec les descriptions suivantes :

- champ de force non polarisable TIP4P/2005,
- champs de force polarisables : SWM4-NDP, TCPEP/2013
- valeur ab initio de référence CCSD(T) avec extrapolation CBS [276].

Les énergies obtenues pour chaque cluster sont tracées sur la figure 3.23. On constate que les potentiels polarisables donnent une énergie très proche des valeurs CCSD. En revanche, même si les variations sont bien reproduites, l'énergie donnée par le modèle TIP4P/2005 est pour tous les cas trop attractive. En lien avec la structure de la glace hexagonale, nous avons porté un intérêt particulier aux hexamères. La Figure 3.24 montre leurs énergies relatives, c'est à dire par rapport au minimum respectif de chaque potentiel. On observe que les énergies relatives pour les hexamères sont très bien représentées avec le potentiel SWM4-NDP.

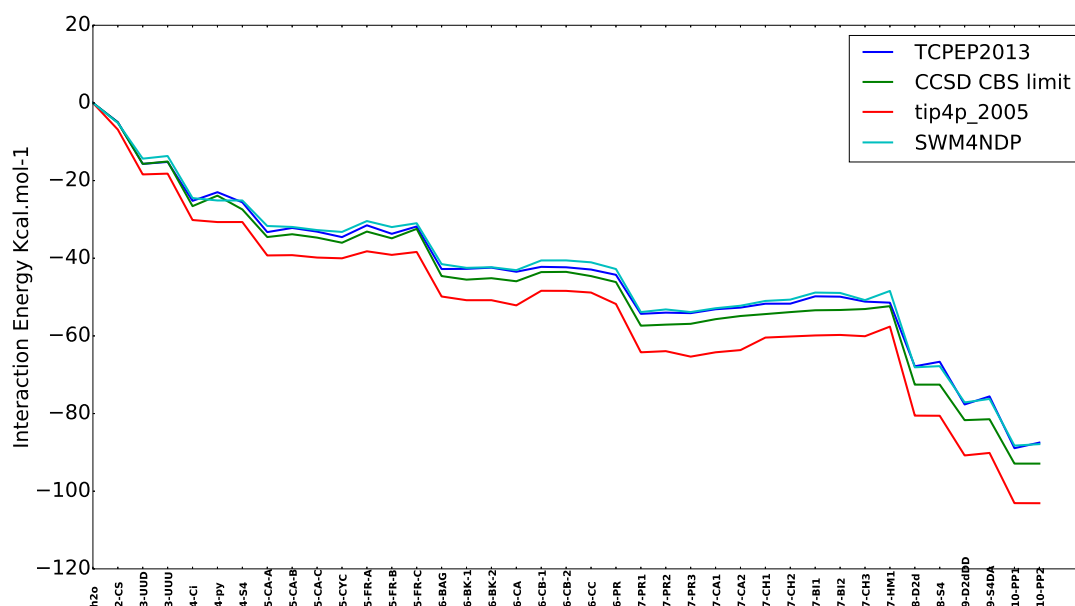


FIGURE 3.23 – Énergie d'interaction pour différents modèles en comparaison avec des données CCSD issues de [276]. Les clusters vont du monomère (H_2O) au décimère (H_2O)₁₀. Les énergies sont calculées suite à une optimisation de géométrie pour minimiser l'énergie.

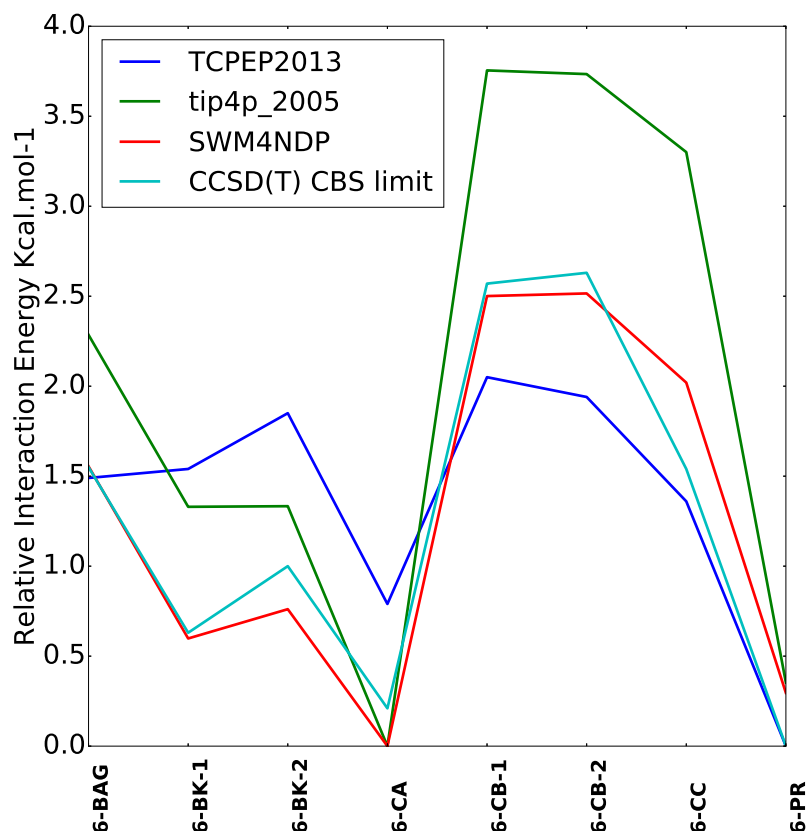


FIGURE 3.24 – Énergie d'interaction relative pour différents modèles. Les clusters sont ceux de l'hexamère avec l'énergie du minimum associée au modèle soustraite.

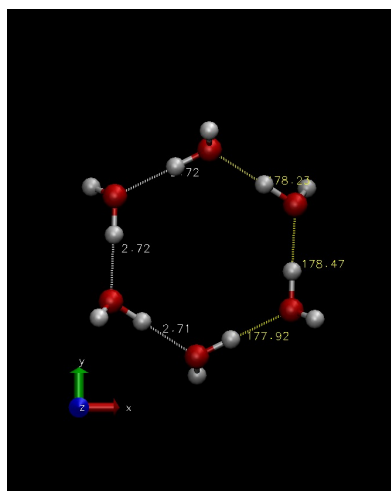
À présent, nous regardons les géométries obtenues pour l'hexamère cyclique d'acronyme CC (voir la figure 3.25). Ainsi les distances et les angles sont proches de la référence pour les potentiels TIP4P/2005 et SWM4-NDP. Par contre, comme annoncé précédemment, les angles O-H-O sont mauvais et les distances O-O trop grandes ($2.8\text{\AA}$) pour le potentiel TCPEP/2013. Au vu de ces résultats nous pouvons annoncer qu'une des limitations du potentiel TCPEP/2013 provient de la représentation de l'angle O-H-O pour les hexamères étudiés. Cependant, pour la glace hexagonale, l'hexagone n'est pas exactement comme le cycle CC qui est plan. En effet, les oxygènes d'une couche de glace sont sur deux plans distants de $0.6\text{\AA}$, comme on peut l'observer sur la figure 3.26, la comparaison n'est donc pas directe.

De plus, l'analyse sur les angles tétraédrique nous a montré que c'est la structure hors plan qui pose problème et peut dans le cas du potentiel SWM4-NDP distordre l'hexagone. Pour le TCPEP/2013 nous voyons que même dans le plan l'hexagone se déforme (voir figure 3.25b).

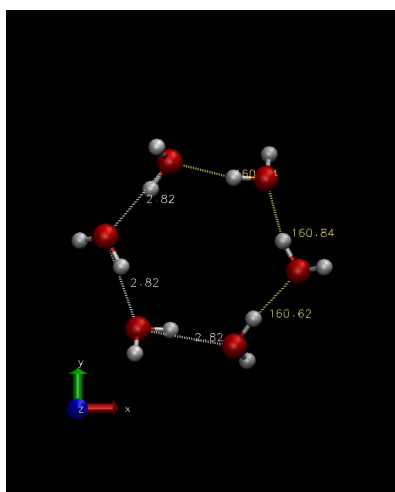
Pour pousser l'étude plus loin, il nous faudrait donc trouver un cluster (3D) type, représentant la glace et comprendre pour quelles raisons la glace est plus stable de façon désordonnée pour les modèles polarisables. L'isotropie de la polarisation pourrait être à l'origine de cette déstabilisation. Il serait donc intéressant d'observer l'effet de plusieurs sites de polarisation (et donc d'une anisotropie moléculaire) sur la molécule d'eau (par exemple l'ajout de sites sur les hydrogènes), ou de reparamétriser le potentiel TCPEP/2013 afin d'avoir un angle O-H-O pour la structure C-C "correct", tout en conservant ses bonnes propriétés thermodynamiques pour l'eau liquide (également sur les clusters d'eau de références) et observer l'apport de l'anisotropie de la liaison hydrogène sur la glace hexagonale.

Perspectives

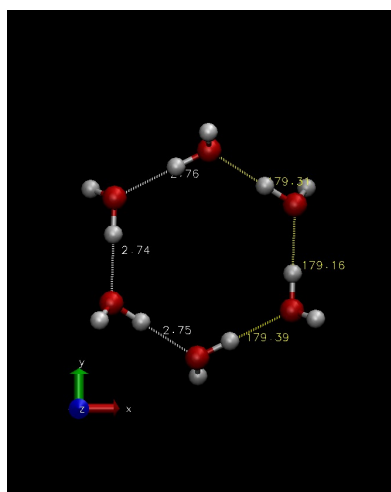
Notre étude, bien que partielle, a pu valider pourquoi la glace se désorganise et explique ainsi sa fusion à faible température pour les modèles polarisables. Le désordre n'a pas la même nature suivant le potentiel comme nous pouvons le constater sur les angles O-H-O et O-H-plan, ainsi que sur la géométrie du cluster 6-CC. Un reparamétrage de champ de force polarisable permettant d'obtenir une structure stable pour la glace hexagonale pourrait être mené pour le potentiel TCPEP/2013 ainsi que le SWM4-NDP avec plusieurs sites polarisables. Le calcul d'énergie des deux configurations de glace ordonnée et désordonnée pourra être intégré dans la fonction coût lors du paramétrage. Nous avons donné ici des directions possibles, mais une telle étude nécessite de nombreux tests et sort du cadre de cette thèse. Finalement, les deux potentiels polarisables choisis ici n'étant pas capables de représenter correctement la glace cristalline, nous ne les utiliserons pas dans le paramétrage de l'interaction PAH-Glace. Nous nous limiterons à l'utilisation du potentiel TIP4P/2005. Car, pour notre cas d'étude, il est plus intéressant d'avoir une surface correctement structurée que d'avoir une énergie d'interaction très précise. Comme nous le verrons par la suite, nous utiliserons les configurations générées par l'approche champ de force pour effectuer des calculs avec la méthode empirique de structure électronique, la SCC-DFTB où la polarisation sera incluse.



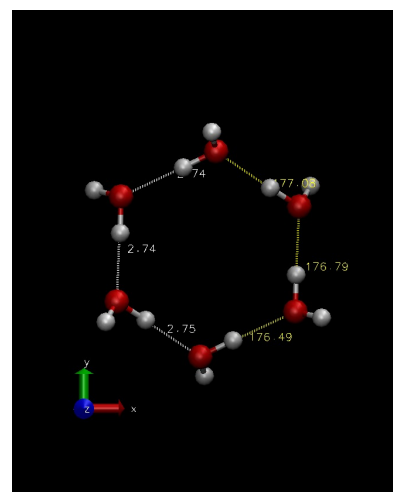
(a) CCSD



(b) TCPEP/2013

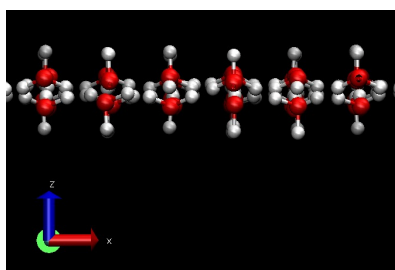


(c) SWM4-NDP

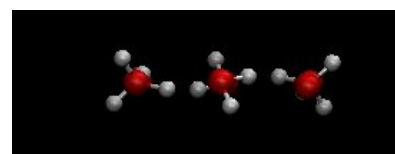


(d) TIP4P/2005

FIGURE 3.25 – Évolution des géométries pour le cluster 6-CC suivant le potentiel utilisé. La géométrie est extraite de [276].



(a) Vue de côté d'une couche de glace hexagonale (l'axe z correspond à l'axe du plan basal).



(b) Vue de côté du cluster cyclique 6-CC.

FIGURE 3.26 – Comparaison de la structure de la glace Ih avec le cluster 6-CC.

3.2 Paramétrisation des champs de force pour les PAH

Dans les sections précédentes nous avons exposé les différentes glaces que nous avons simulées avec le potentiel TIP4P/2005. Comme nous cherchons à étudier l'interaction PAH/glace, nous devons choisir le champ de force pour d'écrire les différents PAH avec l'eau. Dans la littérature des champs de force non polarisable sont publiés dans [277, 247]. Vu que nous choisissons de prendre un potentiel non polarisable pour l'eau, nous faisons de même pour le potentiel des PAH. Vacha et al [277] ont publié des potentiels pour le benzène, naphthalène, anthracène et phénanthrène. Dans ces études les paramètres intramoléculaires et de Lennard-Jones sont décrits avec le champ de force standard GAFF [278]. Pour l'interaction électrostatique dans [277, 247] les auteurs utilisent les charges RESP des PAH en phase gazeuse, ces dernières étant multipliées par un coefficient pour reproduire correctement l'énergie de solvation du PAH dans l'eau sur la base de la valeur expérimentale. Cependant, appliquer ce coefficient multiplicateur pour prendre implicitement en compte la polarisation due à la solvation de la molécule, donnera des interactions trop importantes si le PAH n'est pas complètement solvato (la polarisation est surestimée). De plus, l'ajustement de ce paramètre multiplicateur est fastidieux vu qu'il nécessite le calcul de profil d'énergie (du moins par la méthode de [277]) et que le calcul d'un profil est particulièrement coûteux. Nous pouvons ajouter qu'il n'est pas certain que les charges entre les carbones et les hydrogènes varient de manière linéaire si le PAH est solvato. Le facteur multiplicatif appliqué sur les charges du naphthalène est de 1.40 dans [247] et de 1.15 dans [247], les auteurs ayant alors augmenté le nombre de molécules d'eau. Ceci illustre la difficulté de la détermination du coefficient et de sa non-robustesse. C'est pour cela que nous avons développé une méthodologie d'attribution des charges ne nécessitant pas ce coefficient multiplicateur et donc sans nécessité de calculer les profils d'énergie libre. Dans une étude précédente, la décomposition de l'énergie d'interaction entre une molécule de benzène et une molécule d'eau nous montre que la contribution principale de l'interaction est électrostatique (bien que nous nous attendions à une diminution de cette dernière quand le PAH comporte de nombreux cycles aromatiques), c'est pourquoi nous prendrons les paramètres de Lennard-Jones standards GAFF [279] pour les PAH. Nous discuterons de l'attribution des charges et d'une

manière de corriger la surface de potentiel électrostatique.

Les PAH

Nous avons commencé par calculer les charges atomiques du benzène en utilisant la méthode RESP (*Restrained Electrostatic Potential*) [280]. La méthode RESP nécessite le calcul du potentiel électrostatique de la molécule en des points situés sur des surfaces de Connolly ayant des rayons allant de 1.4 à 2.0 Å. Cette grille de points générée sera notée **MEPS** (pour *Molecular Electrostatic Potential Surface*). Les calculs ab initio ont été réalisés avec le logiciel Gaussian (version 09), [176] avec la méthode MP2 et une base cc-pVTZ. La détermination des charges RESP est réalisée avec le logiciel Antechamber [281]. Lorsque nous traçons (voir figure 3.27) la différence entre la MEPS ab initio et la MEPS générée par les charges RESP, nous observons une grande erreur au centre masse de la molécule (la même tendance sur le centre de masse des cycles aromatiques est observée pour les plus grands PAH, mais de moindre ampleur).

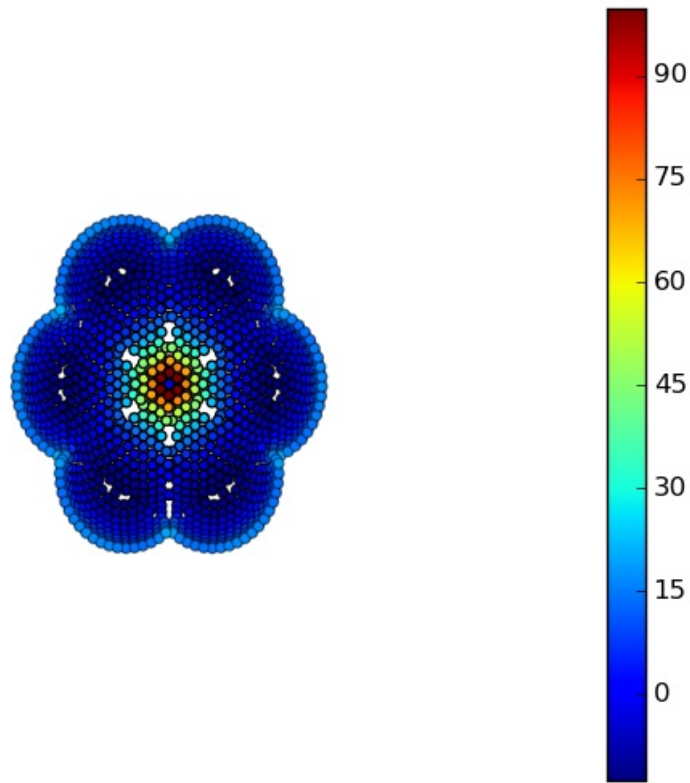


FIGURE 3.27 – L’erreur sur la MEPS calculée avec les charges RESP comparée à la MEPS ab initio de référence (MP2/cc-pVTZ). Il s’agit d’une erreur relative donnée en %, car elle est divisée par le maximum de la MEPS ab initio.

Un moyen de réduire cette erreur est d’ajouter deux charges hors plan sur l’axe de symétrie à égales distances du plan du PAH afin de respecter la symétrie du benzène. La distance de la charge hors plan au plan du PAH est nommée **distv**. Dans la suite, l’acronyme pour les champs de force avec les charges hors plan contiendra les lettres **OCPAH**, **G** signifie que les calculs ab initio sont effectués pour le PAH en phase gaz, **S** quand le PAH sera solvatoé par un continuum diélectrique et **Q** quand les charges reproduisent le quadrupôle des calculs ab initio. La qualité du fit est évaluée en calculant le **RRMS** [280] (*relative root mean square*) de la différence de la MEPS générée avec les charges et le calcul ab initio [173]. De plus, nous définissons $es\vec{p}_{vec}$, le vecteur erreur dont nous cherchons à minimiser la norme (les vecteurs $\vec{e}_i$ sont des vecteurs unitaires formant une base orthonormée). Comme le système d’étude

est souvent quasi-dégénéré, nous ajoutons une contrainte harmonique au vecteur à minimiser esp_{vec} pour forcer les charges à être proches du plan de la molécule (de cette manière **distv** sera proche de 0). Le poids de cette contrainte est choisi de manière à ne pas pénaliser grandement, la fonction coût *RRMS*. Pour finaliser le fit, nous avons effectué une minimisation au sens des moindres carrés [174], le vecteur à minimiser était esp_{vec} , et les variables étaient les charges sur chaque atome, les charges hors plan sur chaque axe de symétrie des cycles aromatiques et les distances hors plan **distv**. *M* correspond à la somme du nombre de charges atomiques *N* aux nombres de sites hors plan.

$$RRMS = \sqrt{\frac{\chi_{esp}^2}{\sum V_i^2}}$$

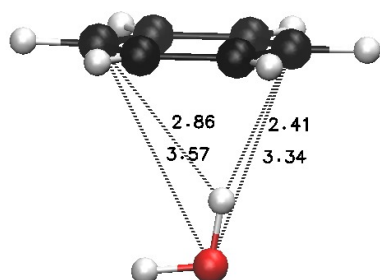
$$\chi_{esp}^2 = \sum_i (V_i - \hat{V}_i)^2 \text{ avec } \hat{V}_i = \sum_j^M \frac{q_j}{r_{ij}}$$

$$esp_{vec} = \sum_i (V_i - \hat{V}_i)^2 \vec{e}_i + w(distv - 0)^2 e_{N/2}$$

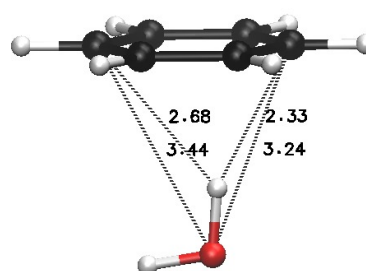
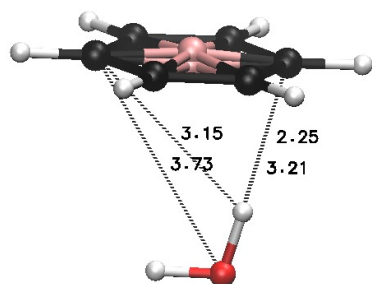
Habituellement et historiquement, la méthode Hartree-Fock avec une base 6-31G* est utilisée pour la détermination des charges RESP pour les grosses molécules (peptide, etc.), due à son faible coût de calcul, mais aussi parce que la méthode Hartree-Fock surestime le dipôle de la molécule, ce qui de manière approximée permettait de prendre en compte implicitement la polarisation due à l'eau environnante. Cependant, de nos jours des méthodes plus précises existent avec un temps de calcul raisonnable même pour de grandes molécules comme les PAH. Dans la présente étude, les charges RESP sont utilisées avec la densité électronique calculée par la méthode MP2 [282] et une base cc-pVTZ. Lorsqu'une molécule se trouve en milieu solvato sa densité électronique peut fortement varier par rapport à la phase gaz. À l'interface par contre la solvation n'est pas complète et ne doit donc pas être surestimée. Nous déterminerons donc des charges pour les PAH en phase gaz et solvatés par de l'eau afin d'avoir les deux situations extrêmes.

Charges en phase gazeuse (GOCPAH)

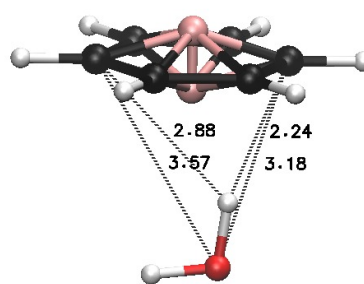
Les résultats de l'énergie d'interaction benzène/H₂O hors plan sont présentés dans le tableau



(a) Référence MP2-cc-pvtz

(b) Modèle RESP densité 1 point par Å²

(c) Modèle GOCPAH



(d) Modèle SOCPAHQ

FIGURE 3.28 – Géométries correspondant au minimum d'énergie d'interaction respectivement de chaque modèle de charge pour le dimère benzène/H₂O hors plan. Les charges hors plan du benzène sont représentées par des boules roses. Les distances sont exprimées en Å.

3.4. Les charges RESP sont limitées aux sites atomiques et amènent à une interaction de 5 kJ/mol plus forte que la valeur MP2/cc-pVTZ. Le modèle GOCPAH avec une contrainte sur la distance **distv** donne un résultat plus proche pour l'énergie d'interaction, avec une différence de 0.51 kJ/mol par rapport à la référence.

La même procédure a été employée avec des PAH plus grands (en imposant une contrainte sur les distances également). Dans tous les cas le modèle GOCPAH diminue l'erreur (la valeur du RRMS) par rapport aux charges RESP. Cependant, cet effet a tendance à diminuer quand le PAH augmente en taille les erreurs sont plus moyennées pour les modèles GOCPAH comme nous pouvons l'observer sur les cartes d'erreur tracées 3.29. Dans le tableau 3.3 sont résumés les RRMS pour les différentes charges, à chaque fois la MEPS référence est celle avec 10 points par Å² (afin d'avoir la même référence pour comparer). Comme nous le voyons, même avec une densité importante les charges RESP ont une erreur plus grande que le modèle avec les charges hors plans.

PAH	RRMS RESP DENS1	RRMS RESP DENS10	RRMS GOCPAH
Benzène	16.40	15.29	9.00
Naphtalène	14.76	14.20	12.13
Anthracène	15.39	13.84	11.85
Phénanthrène	14.00	13.97	12.58
Pyrène	14.72	13.93	12.12
Tétracène	16.62	14.34	12.26
Coronène	17.21	12.99	11.35
Ovalène	13.62	13.14	11.62

Tableau 3.3 – RRMS calculée avec la même MEPS pour chacun. RESP DENS1 et RESP DENS10 correspondent respectivement aux charges RESP avec une densité pour la MEPS de 1 ou 10 points par Å² utilisés pour la minimisation de la fonction coût lors de l'extraction des charges. GOCPAH sont les charges de notre modèle avec une densité de 10 points pour la MEPS par Å² également prise pour le calcul de la fonction coût à minimiser. Les RRMS sont exprimées en % .

Le modèle de charge GOCPAH permet de minimiser l'erreur sur la MEPS, mais également d'obtenir une bonne énergie d'interaction pour le dimère hors plan (configuration d'intérêt pour l'adsorption sur de la glace). Toutefois, ce modèle n'inclut pas de polarisation implicite pour le PAH, ainsi ce modèle de charge n'est pas directement transférable pour le calcul en phase condensée et à l'interface.

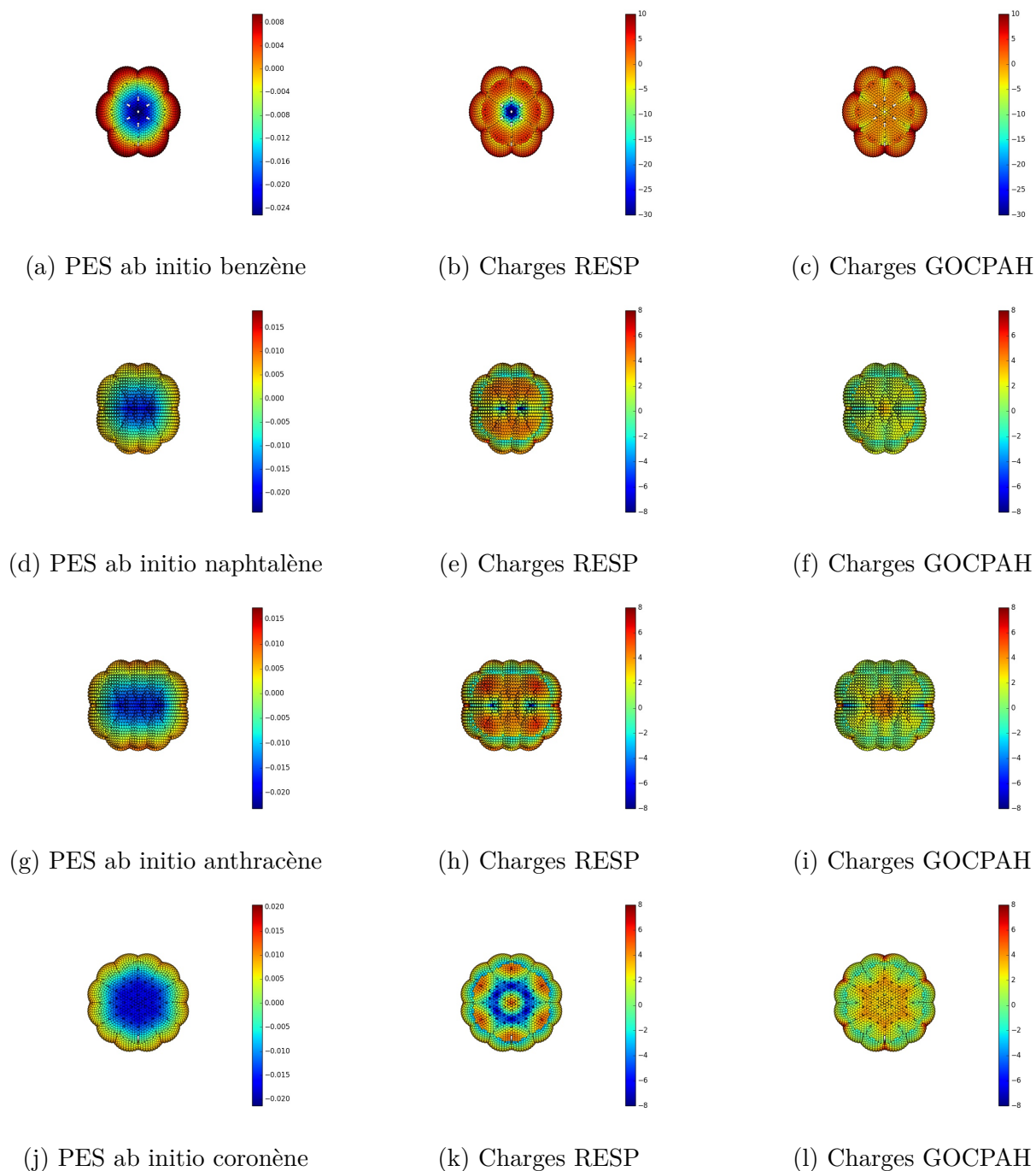


FIGURE 3.29 – Cartes représentant l'erreur du potentiel (divisé par le maximum de la MEPS ab initio afin d'obtenir une erreur relative) et divisées par le signe du potentiel électrostatique à chaque point. Le potentiel électrostatique est calculé pour 4 surfaces de Conolly allant de 1.4 à 2.0 rayons de van der Waals. Ceci implique que lorsque la valeur d'erreur sur la carte est négative, si le potentiel électrostatique est négatif alors les charges du modèle créent un potentiel trop négatif et à l'opposé si le potentiel est positif cela implique que les charges créent un potentiel trop positif. Les orbitales ab initio étaient calculées au niveau MP2, avec une base cc-pVTZ, les bases diffuses ne pouvaient pas être intégrées pour le coronène et l'ovalène. La MEPS de référence pour la construction de cette carte comporte 10 points par $\text{\AA}^2$.

Charges des PAH solvatés

Une manière directe de pouvoir reproduire l'effet de la solvation d'un liquide est d'employer la méthode *polarizable continuum model* (PCM) [283] présentée plus tôt dans la partie théorie (voir 2.2.1.2.1). Ainsi, comme précédemment nous déterminons les charges reproduisant la MEPS des calculs *ab initio*, mais cette fois-ci avec un PCM ayant une permittivité relative de 78.39. Comme précédemment les calculs de structure électronique sont obtenus avec la méthode MP2 et la base cc-pVTZ. De plus, comme nous cherchons à reproduire l'énergie libre de solvation, il paraît raisonnable de vouloir reproduire le premier terme non nul du développement multipolaire (correspond à l'interaction électrostatique du PAH à l'infini) à savoir le quadrupôle pour les PAH étudiés excepté pour le phénanthrène qui présente un léger dipôle. Une contrainte de reproduction de la matrice quadrupôle est ainsi ajoutée à la fonction coût. La valeur des quadrupôles, des PAH solvatés avec un PCM est donnée dans le tableau 3.7. Deux jeux de charges ont été développés dans cette partie :

- Les charges atomiques avec des charges hors plan pour les PAH solvatés avec le quadrupôle imposé (avec pour acronyme **SOCPAHQ**) les charges utilisent le même algorithme que décrit pour le modèle GOCPAH.
- Seulement les charges atomiques avec le quadrupôle imposé. L'acronyme de ce modèle de charge est **SPAHQ**.

Dans le tableau 3.4 sont reportées les charges des différents modèles.

Modèle	Énergie d'interaction (kJ/mol)	q_H	q_C	q_{op}	$distv$	Q_{ZZ}	Deb/Å
QM	-14.02						-7.84
RESP	-19.40	0.12	-0.12	-	-		-7.49
GOCPAH	-14.66	0.15	-0.22	0.21	0.10		-7.35
SOCPAH	-21.05	0.17	-0.20	0.09	1.06		-8.73
SPAHQ	-22.43	0.15	-0.15	-	-		-8.73

Tableau 3.4 – Énergie d'interaction (kJ/mol) Benzène/H₂O issue de calcul QM (MP2/aug-cc-pVTZ avec la correction BSSE) et pour différents modèles de charges : RESP, "Gas Phase Out of plane" (GOCPAH), "Solvated Out of Plane charges" (SOCPAHQ) et "Gas Phase Out of plane Quadrupole imposed" (SPAHQ). La valeur des charges est donnée pour les carbones (q_C), les hydrogènes (q_H) et les charges hors plan (q_{op}) avec la distance par rapport au plan du benzène $distv$ (en Å). Le quadrupôle suivant z est donné en Debye/Å.

Les valeurs de l'énergie d'interaction pour l'interaction benzène-eau hors plan sont reportées

dans le tableau 3.4. Nous remarquons que les charges solvatées (SOCPAHQ, SPAHQ) surestiment clairement l'énergie d'interaction du benzène avec l'eau. Il serait donc préférable d'utiliser le modèle GOCPAH lors de l'étude des dimères PAH/H₂O. Pour les dimères les décompositions d'énergies d'interaction ont été effectuées en utilisant la technique LMOEDA [284] avec la méthode MP2. Les résultats pour le dimère Benzène/H₂O sont reportés dans le tableau 3.5. Nous sommes les termes Rep+Disp+Exchange afin de comparer à la contribution de Lennard-Jones, nous observons ainsi que la décomposition de l'énergie d'interaction donne une contribution répulsive, ce qui n'est pas notre cas avec notre champ de force. Le terme Gaz + Pola correspond à l'énergie potentielle électrostatique d'interaction entre les deux espèces.

Méthode, modèle	Coulomb Gaz + Pola	Rep + Disp + Ex	Total
Mp2 aug-cc-pVTZ BSSE	-20.25	6.23	-14.02
RESP	-17.83	-1.57	-19.40
GOCPAH	-12.27	-2.40	-14.67
SOCPAHQ	-19.49	-1.56	-21.05
SPAHQ	-21.42	-1.01	-22.43

Tableau 3.5 – Décomposition des contributions en kJ/mol pour la configuration de plus basse énergie du dimère benzène/H₂O avec différents modèles de charges.

Nous avons également reporté l'énergie d'interaction naphthalène/H₂O (hors plan) dans le tableau 3.6, la géométrie de la configuration du calcul ab initio est représentée sur la figure 3.30. L'énergie d'interaction est la mieux reproduite avec le modèle GOCPAH pour les dimères avec le benzène et le naphthalène. Cependant, les contributions diffèrent par rapport aux résultats LMOEDA [284]. Une étude portant sur la modification des paramètres de Lennard-Jones pourrait être envisagée, mais sort du cadre de cette thèse.

Méthode, modèle	Coulomb Gaz + Pola	Rep + Disp + Ex	Total
Mp2 aug-cc-pVTZ BSSE	-20.25	4.44	-15.81
RESP	-14.39	-3.09	-17.48
GOCPAH	-12.60	-2.99	-15.59
SOCPAHQ	-12.12	-4.28	-16.40
SPAHQ	-18.53	-1.97	-20.50

Tableau 3.6 – Décomposition des contributions en kJ/mol pour la configuration de plus basse énergie du dimère naphthalène-eau avec les différents modèles de charges.

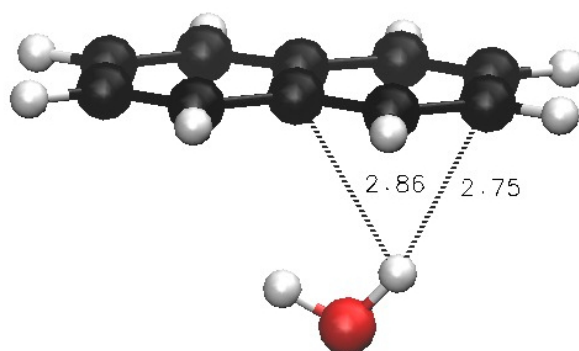


FIGURE 3.30 – Géométrie du minimum d'énergie pour le dimère naphthalène/ H_2O avec un calcul MP2/aug-cc-pVTZ.

Énergie libre de solvation

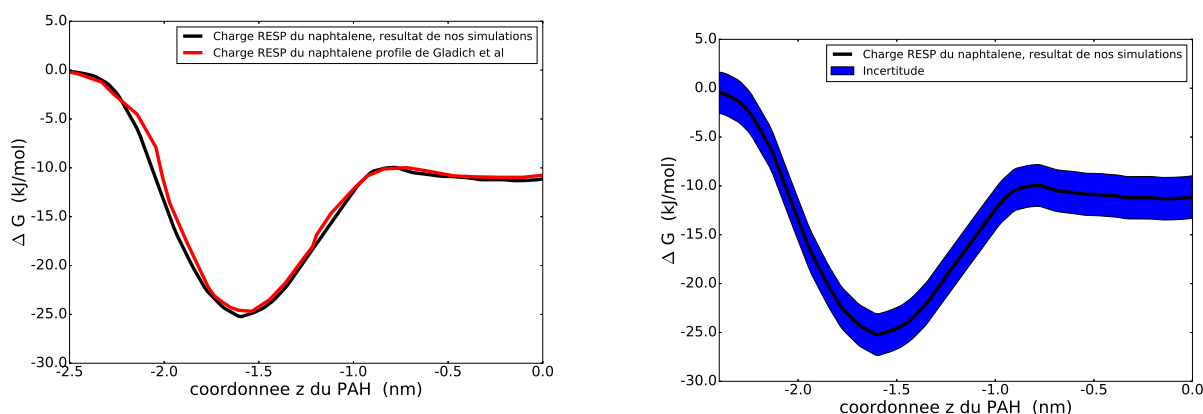
Un moyen de valider un champ de force et son applicabilité dans un solvant est de calculer son énergie de solvation ou free energy of hydration (**FEH**) dans le solvant d'intérêt. La quantité FEH, dans la limite de dilution infinie peut être calculée par des simulations MD comme la différence d'énergie libre entre la phase gazeuse et aqueuse. Les FEH seront comparées aux données expérimentales de la même manière que dans la référence [247] et comme détaillées dans la partie théorie 2.3.1.2.2. Les FEH sont généralement déterminées à partir du profil d'énergie libre calculé par un *umbrella sampling* [277] avec la méthode des histogrammes **WHAM** (*weighted histogram analysis method* [285]). Cependant, comme souligné dans [247], une attention doit être portée au choix de la taille de la boîte et du nombre de molécules

composant le solvant, car ces paramètres influencent de façon significative le profil d'énergie libre. À titre d'exemple, Gladich et al [247] a montré que l'étude antérieure par Vacha et al [277] n'était en réalité pas convergée et ont ajusté de nouveau les charges avec une boîte plus grande. Ceci confirme l'intérêt de choisir des charges sans nécessité de calculer le profil d'énergie libre. Un autre problème que nous avons pointé et que nous n'avons plus une boîte isotrope du fait de l'interface liquide-gaz nécessaire au calcul du profil. En raison ce fait, nous ne pouvons corriger l'énergie et la pression du à la coupure des interactions au-delà d'un certain rayon (voir [218] pour les corrections d'énergie et de pression ainsi que le paragraphe 2.3.1.1.6 de ce manuscrit). Comme nous n'avons pas besoin de la zone du profil interface/liquide-gaz et que nous souhaitons corriger la pression et l'énergie nous choisissons de calculer les FEH avec le critère d'acceptation de Bennett [244] dans l'ensemble NPT ($T=298.15\text{K}$, $P=1\text{bar}$) avec une correction en énergie et pression.

Validation de la méthode

Pour valider notre méthode qui permet de calculer les FEH avec un faible coût nous choisissons le potentiel du naphthalène publié par Gladich et al [247]. Premièrement nous calculons le profil d'énergie libre avec la méthode usuelle d'échantillonnage de l'énergie autour d'un ensemble de positions (*Umbrella Sampling*) se trouvant sur une trajectoire d'un PAH allant de la phase gaz à la phase liquide. Le profil crée par la méthode WHAM. Nous avons équilibré une boîte dans l'ensemble NVT puis NPT contenant 854 molécules d'eau, par la suite une interface a été formée en augmentant la longueur d'une dimension de la boîte par 3. Chaque simulation (140 dans notre cas) nécessaire pour l'umbrella sampling est réalisée dans l'ensemble NVT à 298.15K. Le profil obtenu est tracé sur la figure 3.31a en comparant avec celui publié par Gladich et al [247]. Les résultats sont vraiment proches nous pouvons ainsi vérifier que nous avons correctement reproduit le potentiel de [247] pour le naphthalène, avec une FEH de $-11.3 \pm 2.2 \text{ kJ/mol}$ (l'incertitude est déterminée avec la méthode "bootstrap sampling" et est tracé sur la figure 3.31b). Comme indiqué, en utilisant 8 processeurs et en calculant 10 trajectoires en parallèle la production de la courbe nous a pris 30 heures. Ce qui implique que si l'on doit calculer les coefficients multiplicateurs de charge pour tous les PAH (8 dans notre points) un seul point du

cycle de minimisation pour reproduire les FEH expérimentales nous nous prendrait 10 jours.



(a) Profil d'énergie libre du passage du naphthalène à travers un échantillon d'eau liquide pour nos calculs et ceux de Gladich et al [247]. (b) Notre détermination du profil d'énergie libre avec l'incertitude ajoutée.

FIGURE 3.31 – Profil d'énergie libre du passage du naphthalène à travers un échantillon d'eau liquide. Nous avons utilisé 50 positions pour le profil, chaque simulation durant 6h environ avec 8 processeurs.

Nous cherchons à présent à valider la méthode du critère d'acceptation de Bennett en comparant la FEH extraite par rapport à la valeur de référence de l'umbrella sampling. Avec le potentiel de Gladich et une boîte de 854 molécules d'eau nous obtenons une FEH de -12.79 ± 0.29 kJ/mol sans correction de dispersion, ce qui est incluse dans la barre d'incertitude de la FEH déterminée avec l'umbrella sampling (de -11.3 ± 2.2 kJ/mol). Nous avons donc utilisé par la suite la méthode du critère d'acceptation de Bennet. Avec une boîte de 1788 molécules d'eau nous obtenons une FEH de -13.19 ± 0.47 kJ/mol (chaque point dure 2ns, nous conservons les dernières 1500 ps pour le calcul de la FEH) sans correction et de -14.30 ± 0.30 kJ/mol avec la correction d'énergie et de pression. Malgré la faible différence de FEH entre une boîte contenant 854 et 17888 molécules, nous garderons la plus grande boîte comme nous devons déterminer la FEH pour de grands PAH tels que le coronène et l'ovalène. Pour le rayon de coupure, nous avons choisi un rayon de 1.0nm, ce qui permet de concilier rapidité de calcul et justesse du résultat. En effet, nous avons testé différents rayons de coupure dans le cas de l'anthracène (avec le potentiel SPAHQ) et les FEH ont comme valeurs -16.10 ± 0.15 , -15.93 ± 0.36 , -16.79 ± 0.31 avec pour rayon de coupure respectif 1.0, 1.5, 1.8 nm. Nous avons donc sur les valeurs des FEH un écart de 0.68 kJ/mol soit une erreur de l'ordre de 5% en

diminuant le rayon de coupure, ce qui est acceptable compte-tenu du gain numérique. Nous gardons ainsi un rayon de coupure de 1.0 nm. Le calcul des FEH nécessite 18 dynamiques avec une valeur de couplage solvant/soluté différente, chaque simulation dure 2ns et nous éliminons les 400 premières ps de l'analyse de données pour le calcul des FEH.

Ayant validé la méthodologie, nous avons calculé la FEH avec les jeux de charges générés pour les PAH allant du benzène jusqu'à l'ovalène. Les valeurs de FEH sont reportées dans le tableau 3.8 et comparées aux données expérimentales lorsqu'elles sont disponibles [286, 247]. À l'exception du benzène, les modèles SPAHQ et SOCPAHQ donnent des résultats proches, ce qui corrobore le fait qu'imposer le quadrupôle donne une FEH proche de la donnée expérimentale. Comme nous pouvons l'observer sur la figure 3.32 la FEH augmente quasi linéairement avec la valeur du quadrupôle. Cela a été également montré pour le benzène et ses substitués fluorés [287], où une corrélation a été mise en évidence entre la solubilité et le quadrupôle dans des solvants ioniques.

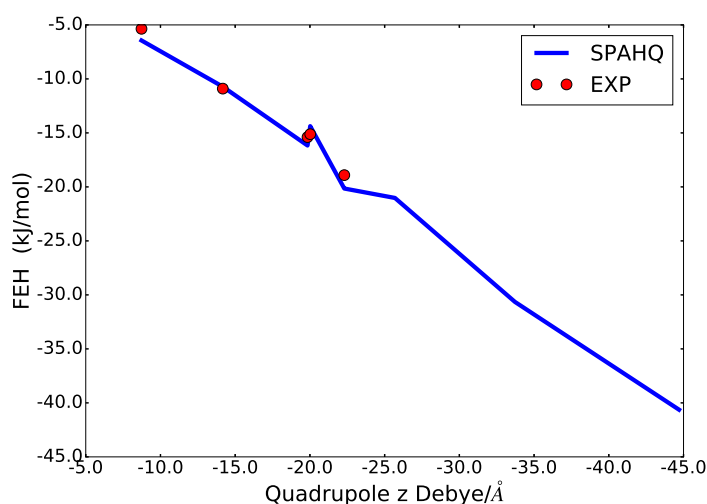


FIGURE 3.32 – Variation de FEH en fonction des quadrupôles calculés avec PCM.

De plus, les résultats reportés dans le tableau 3.8 montrent que le modèle GOCPAH n'est pas adapté pour les systèmes solvatés avec des erreurs pour les FEH proches des 50%. Finalement, le résultat remarquable est que la FEH n'était pas une propriété cible et nous avons cependant obtenu des valeurs proches de celles expérimentales avec les modèles de charges solvatées. Nous avons ainsi évité des étapes coûteuses en temps de calcul, de paramétrage (contrairement à

[247]) des charges par un coefficient multiplicatif des charges pour avoir des FEH correctes. Par simplicité pour le futur il est recommandé d'utiliser nos méthodes SPAHQ ou SOCPAHQ pour l'étude de PAH en phase solvatée. Cependant, nos travaux se sont focalisés sur des phénomènes de surface, situation intermédiaire entre phase gazeuse et solvatée, nous utiliserons donc les modèles GOCPAH et SPAHQ comme limites basses et hautes des énergies d'interaction que nous calculerons entre les PAH et les différentes glaces.

	Benzene	Naphthalene	Anthracene	Phenanthrene	Pyrene	Tetracenene	Coronene	Ovalene
Phase gazeuse	-7.84	-12.32	-16.91	-16.98	-18.68	-21.60	-27.32	-35.49
PCM	-8.73	-14.17	-19.84	-20.02	-22.30	-25.69	-33.72	-44.70

Tableau 3.7 – Quadrupôle (suivant la direction de la normale au plan du PAH) en Debye/ Å calculé en phase gazeuse ou avec un PCM en MP2/aug-cc-pVTZ.

PAH/FEH	GOCPAH	SPAHQ	SOCPAHQ	Expérience [247, 288]
Benzène	2.12 +/- (0.48)	-6.44 +/- (0.31)	-7.21 +/- (0.32)	-3.5659, -5.36
Naphtalène	-3.72 +/- (0.25)	-10.72 +/- (0.40)	-7.76 +/- (0.32)	-9.91, -10.92
Anthracène	-7.34 +/- (0.19)	-16.16 +/- (0.30)	-14.29 +/- (0.46)	-15.39
Phénanthrène	-8.86 +/- (0.14)	-14.37 +/- (0.47)	-13.98 +/- (0.74)	-15.12, -15.73
Pyrène	-10.12 +/- (0.36)	-20.15 +/- (0.32)	-17.76 +/- (0.37)	-18.66, -18.91
Tétracène	-11.12 +/- (0.46)	-21.02 +/- (0.57)	-20.18 +/- (0.34)	-
Coronène	-19.61 +/- (0.41)	-30.65 +/- (0.27)	-30.65 +/- (0.27)	-
Ovalène	-30.18 +/- (0.46)	-40.63 +/- (0.82)	-41.60 +/- (1.11)	-

Tableau 3.8 – Énergie libre de solvation, FEH (kJ/mol), calculée pour différents modèles de charges et PAH. Les données expérimentales sont indiquées quand elles sont disponibles [247, 288].

J'ai par ailleurs mis en oeuvre cette méthodologie d'attribution de charges au cas de l'interaction Cl₂/glace en collaboration avec des membres de l'équipe PCMT.

3.3 Adsorption de PAH sur des glaces amorphes et cristallines

Dans les sections précédentes, la manière dont les échantillons de glace ont été créés a été introduite, ainsi que de la construction des champs de forces pour les PAH. À présent, les résultats sur l'adsorption de PAH à la surface de glace seront exposés. Un tel système est plus simple

à modéliser que l'inclusion de PAH dans la glace comme cela peut être réalisé expérimentalement par codéposition. En effet, nous avons fait le compromis d'étudier des systèmes plus simples pour permettre une analyse claire des données. Pour ce faire, nous sommes partis de nos échantillons de glace pour lesquels nous avons étendu la boîte selon une direction (axe z) de sorte à créer une interface. Les simulations sont exécutées dans l'ensemble NVT. Un recuit a été opéré jusqu'à 120K (pas plus pour ne pas détruire la glace HDA) afin de relaxer l'interface. 4 échantillons sont alors à disposition : deux de glace amorphe (LDA,HDA), ainsi que deux cristallines (Ic et Ih) avec l'interface sur le plan basal. Pour chaque couple PAH/surface, 49 positions initiales du PAH ont été générées selon une grille rectangulaire au-dessus de la surface (5 angstroms), le PAH étant envoyé sans énergie cinétique. Ainsi cet échantillon de 49 positions permet de converger vers des minimas locaux et de déterminer l'énergie moyenne d'adsorption ainsi que l'écart type associé. Par exemple, pour le coronène sur de la glace LDA, avec 49 positions initiales les résultats donnent une énergie d'interaction moyenne de $-76.45 \pm (7.76)$ kJ/mol et avec 400 positions initiales et des rotations aléatoires du PAH l'énergie d'interaction moyenne est de $-76.80 \pm (7.40)$ kJ/mol. L'écart est faible au vu de la précision des champs de force. Ce nombre raisonnable de 49 trajectoires par couple PAH/glace a permis de plus de générer des configurations stables pour des calculs de structure électronique (voir plus loin) et nous préférons limiter le nombre de configurations. J'ai automatisé le processus de création de fichiers et d'analyse, ce qui permet d'augmenter ce nombre une fois les processus d'interaction PAH/glace correctement compris. Les trajectoires duraient 500 ps, afin d'assurer la convergence de l'interaction, les simulations étaient effectuées dans l'ensemble NVT à 10K en utilisant le thermostat v-rescale (voir partie théorie 2.3.1.1.2 pour le détail). Les paramètres d'interaction courte et longue portée sont les mêmes que pour la génération des glaces (PME, cut-off, Lennard-Jones). Chaque trajectoire nécessite 52 minutes avec 8 processeurs (environ 420 minutes de temps CPU). La durée totale est donc pour l'ensemble des simulations avec un seul de modèle de charge de 56 jours (448 jours CPU). 10 trajectoires pouvaient être lancées en parallèle, ainsi pour deux modèles de charges (GOCPAH et SPAHQ) les simulations ont pris 11 jours. Ce temps permettait de relancer les calculs en cas de problème. Ce qui arrive de manière régulière au vu du grand nombre de paramètres dans les fichiers topologie des molécules et

d'entrée des simulations. En effet, pour le logiciel Gromacs, les paramètres de contrôle sont nombreux et l'influence de certains paramètres est parfois méconnue, seule l'expérience permet de les maîtriser et d'apprécier la sensibilité des observables calculées vis-à-vis de ceux-ci.

3.3.1 Résultats structuraux

Dans cette partie, les résultats structuraux issus des dynamiques seront exposés et les différences entre les interfaces seront mises en exergue.

3.3.1.1 Distributions angulaires

Sur la figure 3.33 est tracée la distribution des angles au cours de la trajectoire entre la normale du plan du PAH et l'axe z . Chaque courbe est la moyenne des 49 trajectoires. Pour la construction des histogrammes seulement les 100 dernières picosecondes sont conservées. Pour la définition du plan des carbones deux triplets de carbones ont été sélectionnés (un triplet forme un plan), si le PAH se déforme il y a alors deux vecteurs normaux. L'angle reporté est la moyenne de ces deux angles. Le résultat montre que plus le PAH est grand, plus la distribution est étroite et avec une moyenne proche de zéro, ce qui correspond à une adsorption à plat du PAH sur la surface. Les distributions angulaires ne sont représentées que pour le benzène et le coronène, mais les mêmes tendances sont observées pour les autres PAH. Nous observons également que la surface des glaces Ih et Ic ont des écarts types les plus petits, après suit la glace LDA et pour finir la HDA. Le PAH peut donc adopter des orientations plus variées, avec une légère inclinaison de son plan par rapport à l'interface sur les glaces amorphes. À 10K l'élargissement des distributions n'est pas dû à la mobilité du PAH sur une trajectoire, ceci suggère que la glace amorphe génère plus de géométries de sites d'adsorption différentes que la glace cristalline.

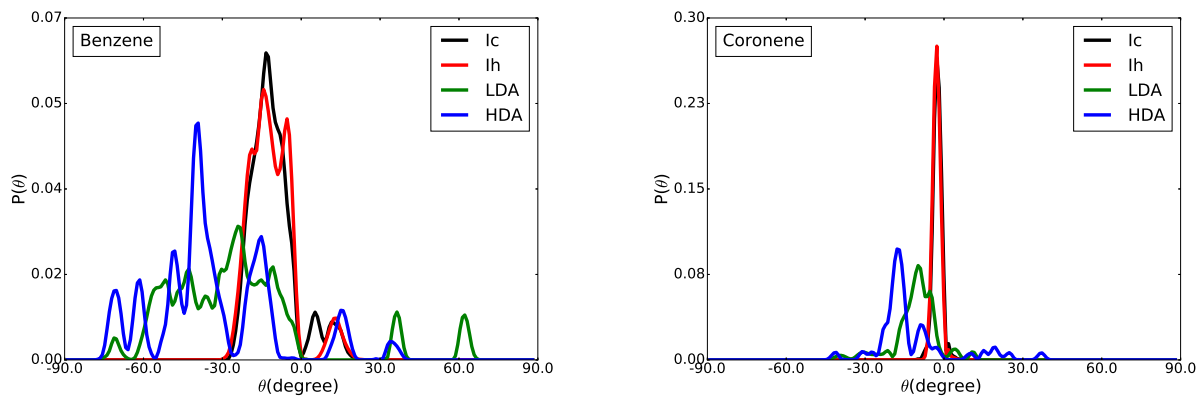


FIGURE 3.33 – Distributions angulaires moyennées sur les 49 trajectoires pour chaque couple PAH/glace.

3.3.1.2 Fonctions de distribution radiale

En complément des distributions angulaires, nous avons caractérisé les fonctions de distribution radiale pour les distances entre le carbone des PAH et les hydrogènes des molécules d'eau (voir figure 3.34). Le premier pic a une amplitude plus grande et plus large pour les glaces cristallines que pour les amorphes. Ceci indique qu'en moyenne les PAH sur la glace cristalline sont en contact avec plus d'hydrogène. Par exemple, pour le coronène, dans la première sphère de solvation (de 2.0 à 2.5 Å), la valeur de la distribution radiale cumulée à 2.5 Å est de 0.35 et 0.13 (nombre d'hydrogène par carbone du PAH) respectivement pour les surfaces Ih et LDA. Les résultats se généralisent aux différents PAH étudiés.

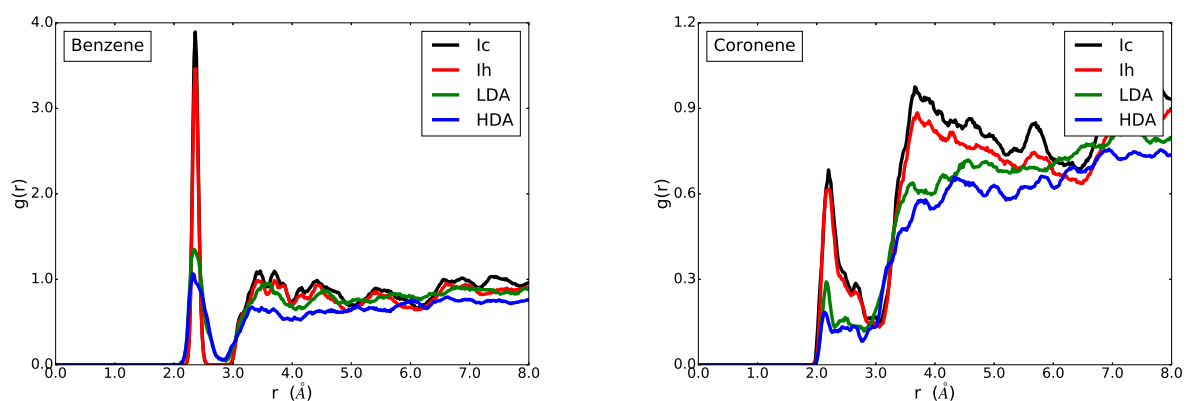


FIGURE 3.34 – Fonction de distribution radiale entre les carbones des PAH et les hydrogènes de l'eau.

3.3.2 Énergies d'adsorption

Les énergies d'interaction de toutes les simulations sont résumées dans le tableau 3.9 et sur la figure 3.35. La barre inférieure correspond au modèle GOCPAH et le prolongement bleu pour le modèle SPAHQ. Chaque valeur est la moyenne des 49 trajectoires. L'écart type est déterminé avec les 49 valeurs d'énergies d'interaction PAH/glace moyenne de chaque trajectoire. Les deux modèles de charge donnent les mêmes tendances avec une énergie plus forte dans le cas du modèle solvaté. Les résultats indiquent clairement que les glaces cristallines Ic et Ih présentent une interaction plus forte avec les PAH que les glaces LDA et HDA. Les résultats ne sont pas reportés ici, mais avec nos premières versions de potentiel, il a été montré que les interfaces dans les directions x et y de la glace hexagonale donnent une énergie d'interaction PAH/glace plus faible (ces interfaces ne sont pas stables dans le cas de la glace cubique).

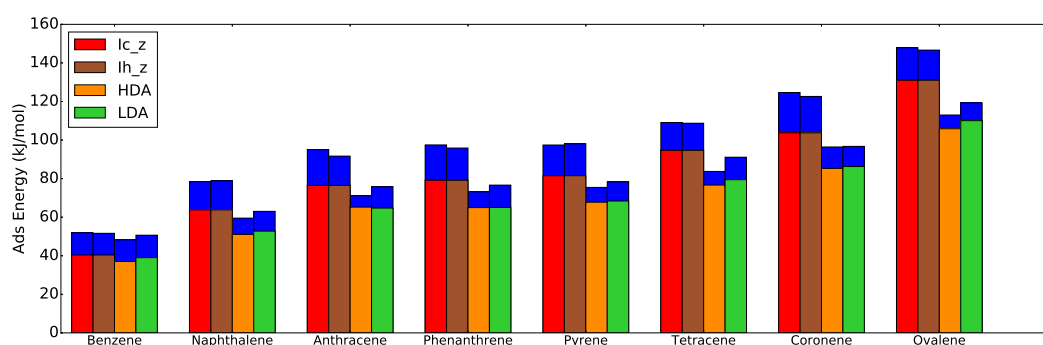


FIGURE 3.35 – Énergie d'adsorption moyennée sur les 49 trajectoires pour chaque couple PAH/glace.

PAH/glace	Ic z	Ih z	HDA	LDA
Benzène	-40.0 +/- (2.5)	-40.4 +/- (2.6)	-37.0 +/- (4.0)	-39.0 +/- (5.6)
Naphtalène	-63.5 +/- (3.7)	-63.8 +/- (4.8)	-51.1 +/- (5.6)	-52.8 +/- (6.0)
Anthracène	-78.6 +/- (5.2)	-76.5 +/- (6.1)	-65.2 +/- (7.5)	-64.7 +/- (6.6)
Phénanthrène	-79.3 +/- (7.3)	-79.1 +/- (6.8)	-65.0 +/- (6.9)	-65.1 +/- (8.4)
Pyrène	-82.8 +/- (7.7)	-81.5 +/- (7.2)	-67.8 +/- (5.6)	-68.4 +/- (8.3)
Tétracène	-92.2 +/- (6.9)	-94.6 +/- (6.2)	-76.7 +/- (8.6)	-79.5 +/- (7.1)
Coronène	-105.1 +/- (7.9)	-103.7 +/- (8.3)	-85.3 +/- (8.5)	-86.3 +/- (9.2)
Ovalène-	132.3 +/- (9.2)	-131.0 +/- (8.6)	-105.9 +/- (9.2)	-110.1 +/- (11.8)

Tableau 3.9 – Énergies d'adsorption en kJ/mol moyennées sur 49 trajectoires avec le potentiel GOCPAH.

PAH/glace	Ic z	Ih z	HDA	LDA
Benzène	-51.9 +/- (3.5)	-51.6 +/- (4.0)	-48.3 +/- (4.5)	-50.7 +/- (5.5)
Naphtalène	-78.4 +/- (5.4)	78.+ +/- (6.7)	-59.5 +/- (5.6)	-63.0 +/- (6.8)
Anthracène	-95.0 +/- (10.3)	-91.7 +/- (8.2)	-71.1 +/- (8.2)	-75.8 +/- (9.0)
Phénanthrène	-97.5 +/- (11.7)	-95.9 +/- (12.2)	-73.2 +/- (8.3)	-76.6 +/- (9.0)
Pyrène	-97.4 +/- (10.4)	-98.1 +/- (10.6)	-75.4 +/- (7.9)	-78.3 +/- (8.9)
Tétracène	-109.1 +/- (12.6)	-108.7 +/- (9.4)	-83.7 +/- (9.6)	-91.1 +/- (11.2)
Coronène	-124 +/- (11.3)	-122.6 +/- (12.6)	-96.4 +/- (9.8)	-96.7 +/- (10.2)
Ovalène-	-147.9 +/- (12.9)	-146.6 +/- (10.2)	-113.0 +/- (10.5)	-119.3 +/- (13.8)

Tableau 3.10 – Énergies d’adsorption en kJ/mol moyennées sur 49 trajectoires avec le potentiel SPAHQ.

Interpolation linéaire sur les énergies d’interaction PAH/glace

De manière générale, et comme on pouvait le prévoir, l’énergie d’interaction croît avec la taille du PAH, quelle que soit la surface. Une loi linéaire a été interpolée entre le nombre de carbone, d’hydrogène du PAH et son énergie d’interaction avec la glace. La loi linéaire suivante ou affine a été utilisée :

$$f(xc, xh) = a \times xc + b \times xh \quad (3.1)$$

$$f(xc, xh) = a \times xc + b \times xh + c \quad (3.2)$$

Avec xc et xh, qui sont respectivement le nombre de carbone et d’hydrogène. La pseudo inverse du logiciel Octave [289] (nous avons plus de données que de paramètres, le problème est sur-contraint, ce qui explique l’utilisation de la pseudo inverse) a permis de déterminer les valeurs de a et b soit respectivement a=-1.49 kJ/mol/carbone et b=-4.37 kJ/mol/hydrogène. Toutes les données n’ont pas été sélectionnées pour tester la robustesse de la régression linéaire et seulement les énergies de l’anthracène à l’ovalène (sans le pyrène également) ont été gardées pour la régression. Une fois les coefficients calculés, l’énergie d’interaction a été déterminée avec la loi linéaire pour tous les PAH. Les erreurs plus grandes apparaissent pour le naphtalène et le benzène. Nous pouvons ajouter que si une loi affine (cette fois-ci avec tous les PAH inclus pour la régression) est choisie, l’énergie d’interaction PAH/glace pour le benzène et le naphtalène est mieux reproduite (a=-1.67 kJ/mol/carbone, b=-3.32 kJ/mol/hydrogène, c=-8.77 kJ/mol). À noter que les deux lois sont toutes deux robustes. Dans les tableaux 3.11,3.12 sont résumées

les énergies d'adsorption issues de l'interpolation sur la surface LDA avec respectivement 5 énergies ou tous les points présents dans la régression. Si l'on extrapole avec les différentes lois l'énergie d'interaction du circumcoronène, une interaction entre -159.2 et -155.8 kJ/mol ($\sim 2\%$ de différence) est obtenue. Les énergies sont proches, quel que soit le nombre de points utilisés pour la régression. La régression fonctionne également pour les glaces cristallines comme le montrent les résultats sur la glace Ih (voir tableau 3.13).

	Carbone xc	Hydrogène xh	Énergie d'adsorption kJ/mol	Fit linéaire (5 configs) kJ/mol	Fit affine (5 configs) kJ/mol
				a=-1.4913, b=-4.3713	a=-1.3734 ,b=-4.9768, c=+4.6349
Benzène	6	6	-39.0	-35.2	-33.5
Naphtalène	10	8	-52.8	-49.9	-48.9
Anthracène	14	10	-64.7	-64.6	-64.4
Phenanthrene	14	10	-65.1	-64.6	-64.4
Pyrène	16	10	-68.4	-67.5	-67.1
Tétracène	18	12	-79.5	-79.3	-79.8
coronène	24	12	-86.3	-88.3	-88.0
Ovalene	32	14	-110.0	-109.0	-108.9
Circumcoronène	54	18	-	-159.2	-159.11

Tableau 3.11 – Énergie d'interaction (modèle GOCPAH) entre la glace LDA et les PAH, simulation, loi linéaire, loi affine. Les PAH suivants sont présents pour la régression : anthracène, phénanthrène, tétracène, coronène, ovalène.

	Carbone xc	Hydrogene xh	Energy d'adsorption kJ/mol	Fit linéaire (toutes configs) kJ/mol	Fit affine (toutes configs) kJ/mol
				a=-1.2878, b=-4.7799	a=-1.6686 ,b=-3.3164, c=-8.7742
Benzène	6	6	-39.0	-36.4	-39.2
Naphtalène	10	8	-52.8	-51.1	-52.2
Anthracène	14	10	-64.7	-65.8	-65.5
Phenanthrene	14	10	-65.1	-65.4	-65.5
Pyrène	16	10	-68.4	-68.4	-67.4
tétracène	18	12	-79.5	-80.5	-79.1
coronène	24	12	-86.3	-88.3	-86.9
Ovalene	32	14	-110.0	-108.1	-109.9
Circumcoronène	54	18	-	-155.58	-158.6

Tableau 3.12 – Énergie d'interaction (modèle GOCPAH) entre la glace LDA et les PAH, simulation, loi linéaire, loi affine. Tous les points sont présents pour la régression.

Surfaces d'Énergie Potentielle d'Interaction (SEPI)

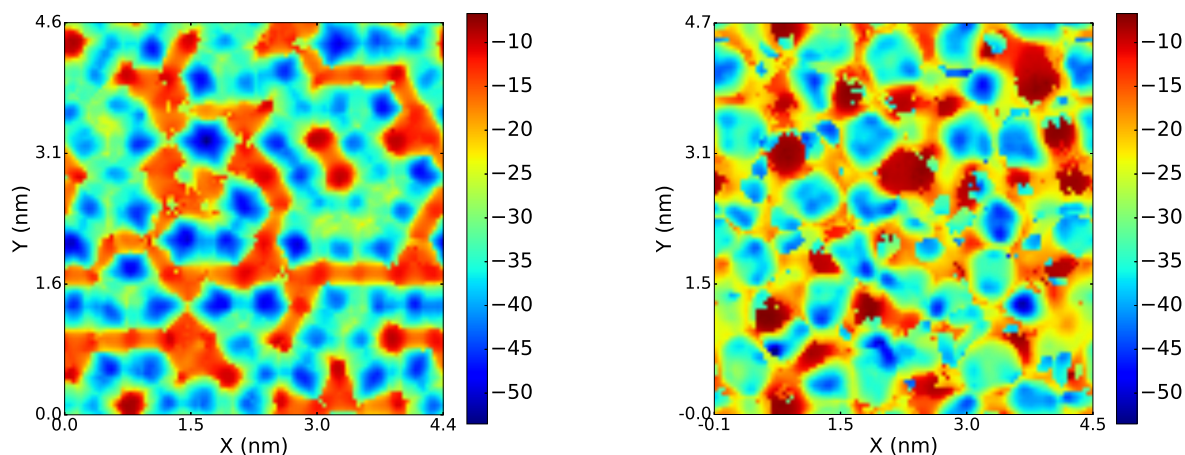
Nous avons caractérisé les énergies d'interaction pour les configurations stables. Il nous a semblé aussi intéressant de caractériser les barrières d'énergie séparant les sites ou encore la corrugation. Ces données permettent de caractériser le piégeage ou possibilité de diffusion sur la surface. Nous avons donc cartographié la surface d'énergie potentielle de l'interaction (SEPI) PAH/glace. Pour

	Carbone xc	Hydrogene xh	Ads energy kJ/mol	Fit affine (toutes configs) kJ/mol
				a=-1.6764 ,b=-5.4836, c=0.44075
Benzene	6	6	-40.4	-42.5
Naphthalene	10	8	-63.8	-60.2
Antracene	14	10	-76.5	-77.9
Phenanthrene	14	10	-79.1	-77.9
Pyrene	16	10	-81.5	-81.2
Tetracene	18	12	-94.7	-95.5
Coronene	24	12	-103.7	-105.6
Ovalene	32	14	-131.0	-130.0
Circumcoronene	54	18	-	-188.8

Tableau 3.13 – Énergie d'interaction entre la glace Ih et les PAH, simulation, loi affine. Tous les points sont présents pour la régression.

ce faire, nous avons généré une **SEPI** entre le benzène, coronène et la glace Ih et LDA. Pour le calcul de cette carte, le centre de gravité du PAH ne peut bouger que le long de son axe de symétrie suivant z, ces coordonnées x et y étant fixes le long d'une grille rectangulaire au-dessus de la surface. 10000 positions initiales ont ainsi été utilisées. Ce qui implique que le PAH ne peut que changer son altitude et effectuer une rotation autour de son centre de gravité. Pour éviter tout problème de relaxation de l'eau (une SEPI instantanée est alors construite), la position des molécules d'eau est maintenue fixe durant chaque trajectoire de 50 ps (comme les molécules d'eau ne relaxent pas la convergence est rapide). Les 20 dernières picosecondes ont été conservées pour calculer la moyenne de l'énergie d'interaction entre le PAH et la surface. La figure 3.36a représente la SEPI pour le benzène sur de la glace Ih. Le "minimum local" est le lieu où l'énergie est la plus négative localement, "maximum local" quand l'énergie est la plus proche de zéro kJ/mol (il n'y a jamais eu de valeur positive). Cette carte est caractérisée par des puits et des barrières bien identifiées. La molécule pourra diffuser sur cette surface le long d'une vallée sans avoir à franchir de hautes barrières. En revanche, sur la glace LDA (voir 3.36b), le minimum local est entouré de barrières. De plus, on constate qu'il y a plus de sites d'interaction fortement liés pour la glace Ih que pour la glace LDA. Ceci implique que la glace LDA aura ses sites fortement liés rapidement saturés et une monocouche de PAH à la surface de la glace LDA sera à priori moins fortement liée en moyenne que sur la glace Ih. Cette différence entre les surfaces ne se manifeste pas sur les énergies d'interaction, car le PAH trouve à chaque

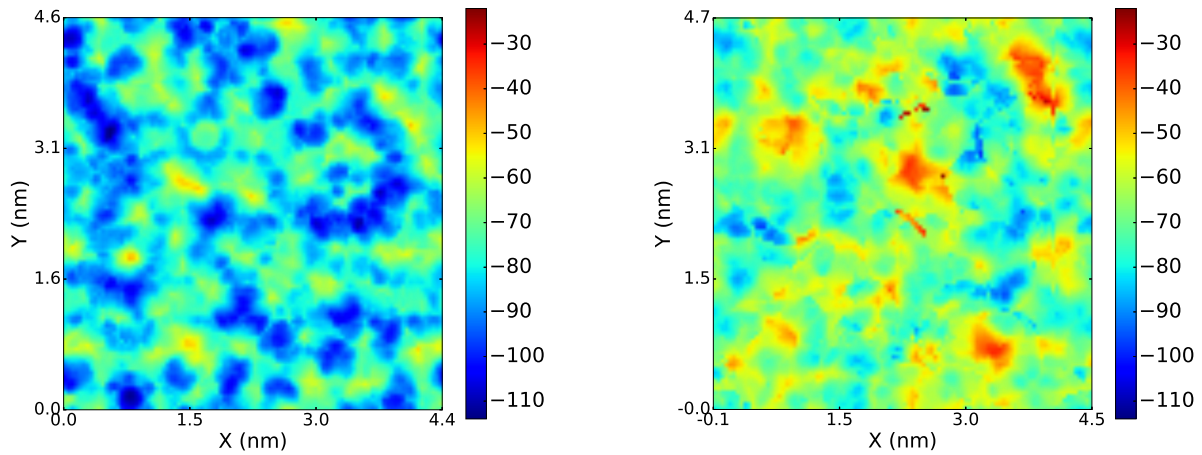
trajectoire un site fortement lié comme il s'agit d'une minimisation. Le calcul réalisé pour les cartes pourrait être vu, par analogie avec la structure électronique, comme un calcul simple point. Sur les figures 3.37a 3.37b sont tracées les SEPI du coronène avec la glace LDA et Ih. Avec cette carte, les minima du coronène avec la glace Ih sont situés sur les maxima pour le benzène. Ceci vient du fait que l'interaction du coronène avec les hydrogènes de la glace n'est pas la plus forte sur le centre de gravité du coronène, mais sur sa périphérie (ce qui corrobore les résultats avec le dimère coronène/H₂O). Pour le coronène, il est plus délicat de discuter sa mobilité compte tenu de sa grande taille. Cette discussion n'est valable que pour de faibles températures où il y a très peu de réorganisation de surface. Il est évident que la surface des glaces amorphes tendra davantage à se réorganiser sous l'effet du PAH adsorbé. Ce que nous pouvons affirmer, c'est que, de nouveau, la surface LDA saturera plus vite ces sites que ceux de la glace Ih, tout en sachant, que les sites adsorption de la glace Ih ont une interaction plus importante. Ces SEPI montrent aussi que plus le PAH est grand, plus ces surfaces auront un comportement moyenné. Ces cartes permettent donc de mieux identifier la répartition des sites d'adsorption à la surface de la glace ainsi que les barrières à la diffusion. Ces informations sont en particulier des données utiles pour les modèles astrochimiques.



(a) Benzène sur de la glace hexagonale.

(b) Benzène sur de la glace LDA.

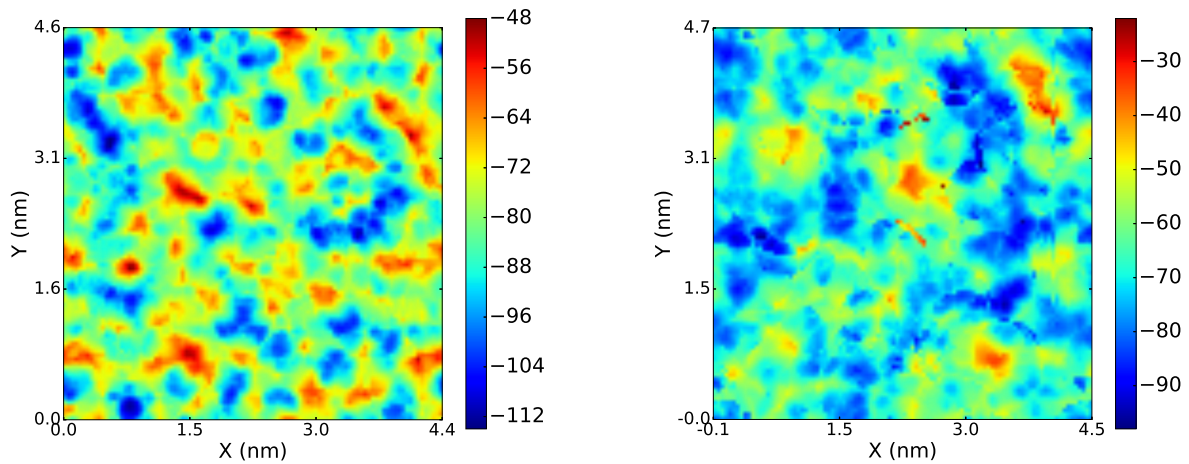
FIGURE 3.36 – SEPI (kJ/mol) pour le benzène en interaction avec la glace (a) Ih et (b) LDA.



(a) Coronène sur de la glace hexagonale.

(b) Coronène sur de la glace LDA.

FIGURE 3.37 – SEPI (kJ/mol) pour le coronène en interaction avec la glace (a) Ih et (b) LDA.



(a) Coronène sur de la glace hexagonale.

(b) Coronène sur de la glace LDA.

FIGURE 3.38 – SEPI (kJ/mol) avec un meilleur contraste. L'échelle est ajustée pour chaque type de glace, mais avec la même différence entre le maximum et minimum d'énergie d'interaction.

3.3.3 Corrélation site d'adsorption et dangling OH

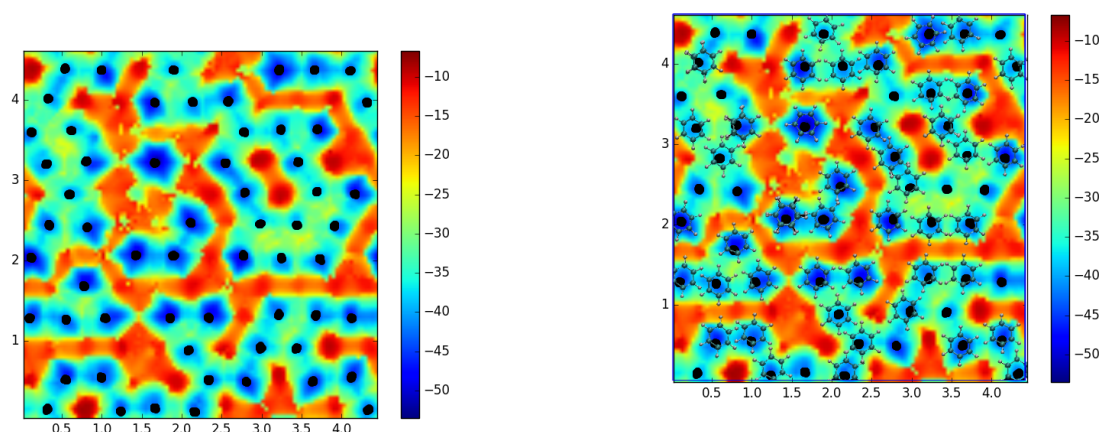
Pour mieux comprendre le processus d'adsorption, il est intéressant de savoir quels sites d'adsorption conduisent aux puits d'interaction précédemment identifiés sur les SEPI. Pour ce faire, la notion de "liaisons pendantes" (*dangling bonds*) est importante, comme précédemment définie dans l'introduction générale du manuscrit de thèse. Pour rappel, la liaison pendante est l'hydrogène d'une molécule d'eau qui n'est pas liée à une autre molécule d'eau. Un critère de distance

au-delà duquel l'hydrogène est considéré comme non lié doit être choisi. Nous considérons que l'hydrogène n'est pas lié s'il n'y a pas d'oxygène d'une autre molécule à une distance inférieure à 2.2 Å (sur la figure 3.2d, cela correspond à une distance supérieure au premier pic de solvation). Les liaisons pendantes ont été dénombrées sur chaque surface de glace comme reportées dans le tableau 3.14. La glace hexagonale sur le plan basal (également sur les directions x et y) a plus de liaisons pendantes que les glaces amorphes. Ce qui est contraire à l'intuition, où la glace amorphe est en général caractérisée par davantage de dangling-OH. Ce fait s'explique par la différence entre les liaisons pendantes d'une surface et les liaisons pendantes dues à la porosité dans les échantillons. En effet, les glaces amorphes expérimentalement ont tendance, du fait des conditions de déposition, à être poreuses, ce qui augmente le nombre de liaisons hydrogène pendantes. Ces liaisons pendantes ont été localisées sur les cartes SEPI. Pour le cas du benzène représenté en figure 3.39a, on constate que les minima coïncident avec les sites OH pendants. Pour le coronène (voir fig 3.40a), les liaisons pendantes sont autour du minimum, car comme expliqué précédemment, les atomes d'hydrogène de l'eau se lient avec les cycles périphériques plutôt que le cycle central. Les sites d'interaction les plus forts ont le plus de liaisons libres. Nos images indiquent clairement la corrélation entre les sites d'adsorption et les liaisons pendantes. De plus, les positions finales du PAH à l'issue des 49 trajectoires (où toutes les molécules peuvent se relaxer) ont été superposées sur nos cartes en figure 3.40a. Nous n'avons cependant pas représenté toutes les positions pour améliorer la lisibilité des images. Les images résultantes sont représentées sur les figures 3.39b (pour le benzène) et 3.40 (pour le coronène sur la glace hexagonale). Au vu de la très bonne corrélation entre nos puits et les positions finales des PAH, cela indique clairement qu'à 10K les molécules d'eau ne relaxent que très peu. Rappelons ici que l'interaction PAH/OH-pendants peut être aussi vue en spectroscopie IR (voir nos résultats dans la partie sur les signatures vibrationnelles des liaisons pendantes OH de l'eau 3.5.2) et qu'elle a une influence le potentiel ionisation du PAH (voir nos calculs sur l'influence de la géométrie des molécules d'eau environnant le PAH sur son potentiel d'ionisation 3.6). De plus, pour valider cette non-relaxation les liaisons libres ont été répertoriées (les liaisons sont comptées comme libres si elles sont coordonnées avec un PAH) avec et sans PAH lorsque toutes les molécules relaxent et aucune différence dans le comptage avec et sans PAH n'a été observée.

En conclusion, la carte SEPI corrélée avec la localisation des atomes H libres est un bon outil pour caractériser les interactions entre les PAH et les surfaces des glaces.

	nb dangling	surface nm^2	nb dangling nm^{-2}
Ic z	54	18.6	2.9
Ih z	60	20.7	2.9
LDA	28	20.2	1.4
HDA	21	18.2	1.1

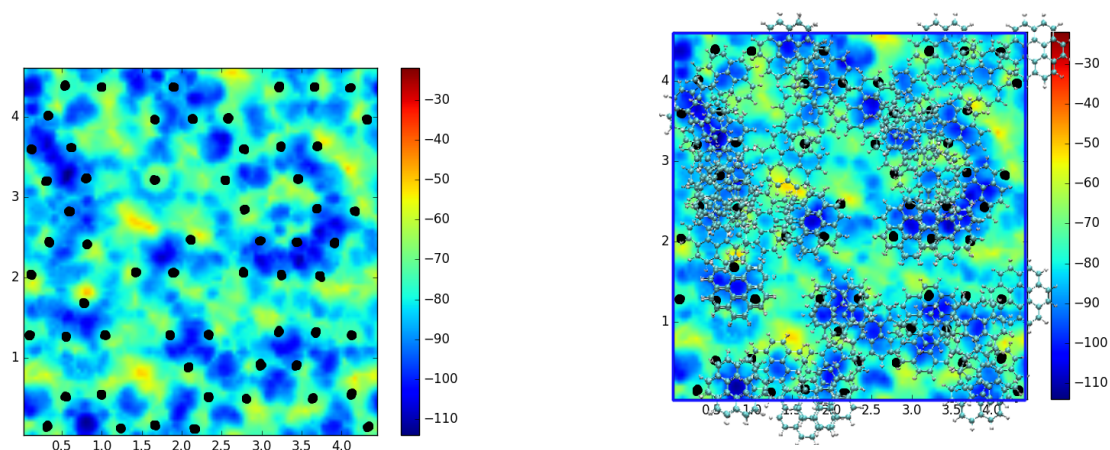
Tableau 3.14 – Nombre de liaisons pendantes sur les surfaces de glace.



(a) SEPI avec les liaisons pendantes.

(b) SEPI avec les liaisons pendantes et les géométries du benzène issues des dynamiques où toutes les molécules étaient libres de se mouvoir.

FIGURE 3.39 – SEPI avec le benzène en interaction avec le plan basal de la glace hexagonale. Les liaisons pendantes OH sont représentées par des points noirs.



(a) SEPI avec les liaisons pendantes

(b) SEPI avec les liaisons pendantes et les géométries du coronène issues des dynamiques où toutes les molécules étaient libres de se mouvoir.

FIGURE 3.40 – SEPI pour le coronène en interaction avec le plan basal de la glace hexagonale. Les liaisons pendantes OH sont représentées par des points noirs.

3.3.4 Conclusion

- Nous venons de présenter l'ensemble des résultats de trajectoires classiques de PAH adsorbé sur des glaces avec les forces calculées à partir d'un champ de force.
- Des échantillons de glace ont été générés et l'applicabilité de deux modèles polarisables a été explorée. Le choix du potentiel TIP4P/2005 pour la modélisation des glaces a été justifié.
- Une fois les glaces créées, la construction des champs de forces des PAH s'imposait. Pour les paramètres de Lennard-Jones, les coefficients publiés dans la littérature ont été repris. En ce qui concerne les charges, nous avons établi une méthodologie robuste qui permet de représenter la densité électronique. Cette réflexion a permis d'introduire un modèle de charges hors plan qui réduit l'erreur sur la surface d'énergie potentielle électrostatique (MEPS) et donne un bon ordre de grandeur de l'énergie d'interaction du dimère. L'interaction naphthalène/naphthalène pour différentes géométries a été également étudiée. Ces résultats sont présentés en annexe A. Il a été mis en lumière que les charges corrigées par un coefficient multiplicateur pour reproduire l'énergie de solvation du PAH en phase liquide dégradent les interactions naphthalène/naphthalène. Il est donc préférable d'introduire la matrice quadrupôle dans la fonction à minimiser lors de la détermination des charges afin de remédier à ce problème. De plus, nous avons remarqué qu'en reproduisant correctement le quadrupôle du PAH solvato (hors benzène et naphthalène), les énergies libres de solvation sont reproduites fidèlement. Notre méthode est donc moins coûteuse en temps de calcul et permet d'avoir une meilleure représentation de la surface de potentiel électrostatique des PAH. Malgré l'apport de la méthode avec le quadrupôle, il a été remarqué qu'en reproduisant correctement l'énergie de solvation les barrières entre les différentes conformations du dimère de naphthalène (voir annexe A) sont sous-estimées.
- Les PAH ont ensuite été adsorbés sur les différents échantillons de glace. Nous avons montré que la glace cristalline sur son plan basal permet d'avoir une interaction plus forte que les glaces amorphes. Des cartes d'énergie potentielle d'interaction PAH-glace ont été calculées et nous avons mis en évidence une corrélation entre site d'adsorption, énergie d'interaction et liaisons hydrogène pendantes (*dangling bond*). Une interprétation

sur la mobilité des différents PAH sur ces surfaces de glace a été donnée.

- La première partie de cette thèse visait à produire des configurations PAH/glace utilisables ensuite pour des calculs de structure électronique afin de comprendre différentes propriétés spectroscopiques vibrationnelles, d'ionisation, d'états excités et les relier aux résultats des expériences menées à l'ISM par les partenaires du projet.

3.4 Description des systèmes PAH/glace en DFTB

Pour décrire le couplage PAH/glace perturbant les modes vibrationnels ainsi que l'influence de la glace sur la capacité du PAH à s'ioniser, il est important de pouvoir décrire les fluctuations de charges dans le système. Cela nécessite une description explicite de la structure électronique. Étant donné le nombre et la taille des systèmes étudiés lors de cette thèse, sans compter la volonté d'obtenir des données quantitatives, le nombre de points à calculer sera conséquent en simulation MD ab initio. Le formalisme DFTB, qui permet de décrire la structure électronique plus efficacement (temps de calcul) qu'avec les approches DFT standard apparaît comme une méthode appropriée pour le type d'études envisagées. L'équipe MAD au LCPQ développe le code deMonNano [290] permettant d'effectuer des dynamiques moléculaires avec des calculs DFTB, SCC-DFTB et DFTB3, QM/MM. Des modifications du potentiel DFTB sont incluses [291] dans ce logiciel (C-DFTB, DFTB-VBCI, correction de dispersion) pour étudier les complexes moléculaires, agrégats neutres et chargés. L'équipe a donc une expertise dans la description des agrégats PAH/H₂O et PAH/PAH. La glace perturbe la densité électronique du PAH environné et comme expliqué dans la partie théorie, la SCC-DFTB permet de décrire les fluctuations de charges contrairement à sa version à l'ordre zéro. Ainsi pour les interactions PAH/glace la méthode de choix est la SCC-DFTB avec les paramètres mio-set [292] et des corrections empiriques de dispersion [196] (la description est donnée dans la partie «Approches théoriques» de ce manuscrit 2.2.1.2).

3.4.1 Paramétrisation des charges de WMull

La méthode SCC-DFTB (2.2.2.5) et les charges de Mulliken (2.2.1.2.4) ont été introduites dans la partie «Approches théoriques» de ce manuscrit. Pour introduire la variation de la densité électronique permettant de stabiliser le système, la SCC-DFTB utilisait historiquement les charges de Mulliken [170]. Afin de mieux décrire la répartition des charges due aux interactions intermoléculaires ($E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O})$ et $E_{\text{int}}(\text{PAH}/\text{H}_2\text{O})$) [293, 294] mais également les intensités infrarouges (Si/PAH, [295]), les charges CM3 ont été utilisées [196]. Ces dernières ont été utilisées pour caractériser l'influence du coronène et circumcoronène sur la dynamique conformationnelle et la capacité calorifique de l'hexamère et octamère de l'eau [296]. L'adsorption du monomère et dimère d'eau sur le coronène modifie le spectre infrarouge de l'eau ainsi que les coefficients d'anharmonicité [298]. Plus récemment, les effets de la matrice de gaz rare sur les spectres des agrégats $\text{PAH}/(\text{H}_2\text{O})_n$ ont été examinés [299], les données DFTB étant comparées aux résultats expérimentaux. Pour améliorer le temps de calcul, une autre méthode dite de charge de Mulliken modifiée nommée "Weighted Mulliken scheme" (**WMull**) a été développée au sein de l'équipe MAD. Celle-ci tient compte des paires d'atomes pour le partage des charges et a une répartition non symétrique :

$$\phi_\mu(r)\phi_\nu(r) \simeq \frac{1}{2}S_{\mu\nu}((1+t_{\mu\nu})|\phi_\mu(r)|^2 + (1-t_{\mu\nu})|\phi_\nu(r)|^2) \quad (3.3)$$

Où $t_{\mu\nu}$ est un paramètre empirique à déterminer ayant une valeur comprise entre 0 et 1. Ce paramètre exprime la polarité de la liaison et rejoint dans la philosophie les charges CM3. Ces charges de Mulliken modifiées permettent également l'étude de système périodique. $t_{\mu\nu}$ est un paramètre dépendant de la paire d'atome à laquelle les orbitales atomiques appartiennent ($t_{\mu \in A, \nu \in B} = t_{AB}$). Dans les deux sous-sections suivantes, nous présenterons la démarche élaborée pour paramétrer $t_{\mu\nu}$ pour les paires O-H, C-H et C-O.

Interaction $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$

Le paramètre t_{O-H} a été déterminé pour reproduire l'énergie d'interaction du dimère dans son minimum d'énergie (avec l'énergie du point zéro), ceci avait été effectué pour les charges CM3 dans [293] (voir références incluses dans [293]). Le paramètre donnant une énergie d'interaction correcte a pour valeur $t_{O-H}=0.39$. Les énergies des agrégats d'eau du dimère au décimère sont correctement décrites (voir [300]). Chaque configuration est réoptimisée afin d'avoir la valeur de l'énergie d'interaction dans son minimum. Le paramètre t_{O-H} permet d'ajuster de manière absolue les valeurs d'énergie d'interaction pour les petits clusters. Comme pour les modèles polarisables déjà présentés, les grands clusters d'eau manquent d'énergie d'interaction. Dans le tableau 3.15 les charges atomiques en fonction de t_{O-H} sont indiquées. Avec la valeur $t_{O-H}=0.39$, le dipôle de la molécule d'eau en phase gazeuse est plus élevé qu'en CCSD mais donne de bonnes énergies d'interaction sur la majorité des agrégats. Néanmoins, avec $t_{O-H} = 0.39$ les énergies d'interaction des agrégats d'eau de grandes tailles restent sous-estimées par rapport aux calculs fonction d'onde (voir figure 3.41).

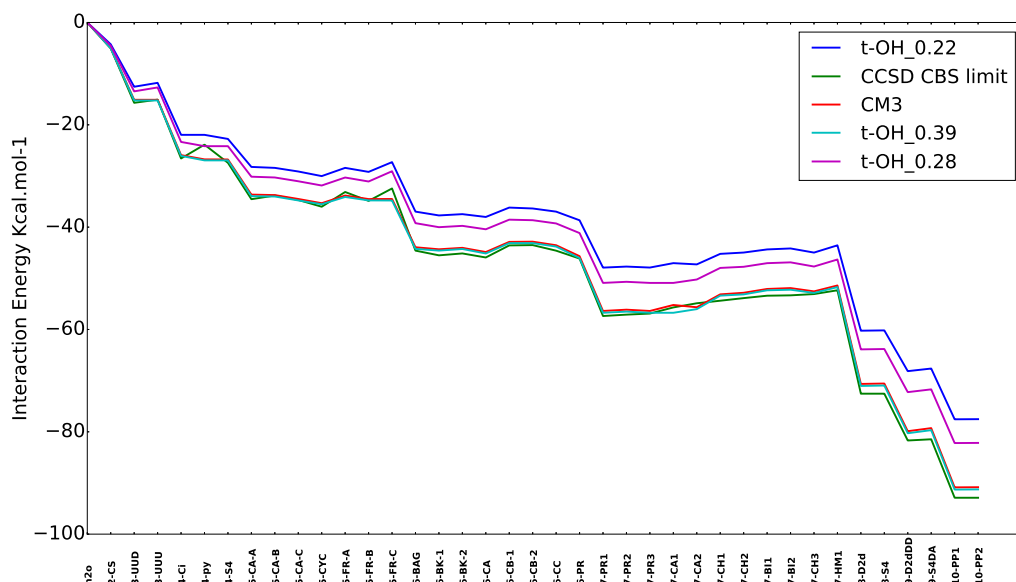


FIGURE 3.41 – Énergie d'interaction pour les différents agrégats d'eau : les données de référence sont tirées de [300]. Les nombres dans la légende indiquent la valeur de t_{OH} utilisée lors de calculs.

Tableau 3.15 – Charges et dipôle de la molécule d’eau avec la méthode WMull pour différents paramètres t_{OH} .

t_{OH}	qH	qO	Dipole (Debye)	H-O-H (°)	DOH (Å)
0.00	0.286	-0.572	1.575	107.236	0.966
0.22	0.339	-0.678	1.853	107.749	0.964
0.28	0.354	-0.708	1.929	107.904	0.964
0.39	0.381	-0.762	2.069	108.194	0.964
Ref CCSD/aug-cc-pvtz avec charge ESP	0.330121	-0.660242	1.8617	104.514	0.95904

Interaction PAH/H₂O

Une fois le paramètre t_{O-H} ajusté, ce dernier est conservé fixe. À présent les valeurs des paramètres t_{C-H} et t_{OC} doivent être déterminées pour reproduire les énergies d’interactions $E_{\text{int}}(\text{PAH}/\text{H}_2\text{O})$ (voir les résultats du tableau 3.16). Les valeurs de t_{AB} sont 0.08 et 0.30 pour respectivement les paires O-C et C-H. Ceci permet de reproduire les valeurs d’énergies obtenues avec les charges CM3 [293] avec un écart de moins de 0.1 kJ/mol (voir tableau 3.16). L’énergie de complexation est définie comme suit :

$$E_{\text{complexe}}(AB) = E(AB) + E_{ZPE}(AB) - (E_{\text{opt}}(A) + E_{ZPE-\text{opt}}(A)) - (E_{\text{opt}}(B) + E_{ZPE-\text{opt}}(B)) \quad (3.4)$$

Tableau 3.16 – Énergie de complexation en kJ/mol (3.4) de différents dimères pour les charges CM3, WMULL et Mulliken (MULL). Les géométries correspondantes sont représentées en figure 3.42.

System	Isomer	CM3	WMULL	MULL
$(\text{H}_2\text{O})_2$		12.9	13.0	7.3
$(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})$	min	10.8	10.7	5.8
	lat	5.8	5.8	2.7
$(\text{C}_{24}\text{H}_{12})(\text{H}_2\text{O})$	min	11.3	11.2	7.4
	cent.	9.8	9.7	6.5
	lat.	8.8	8.8	4.8

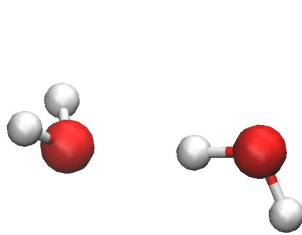
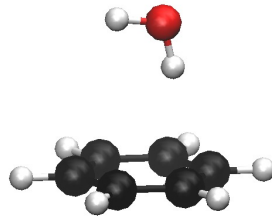
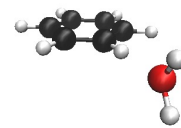
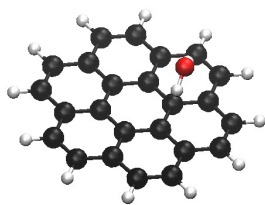
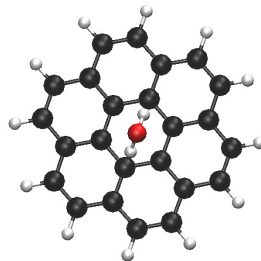
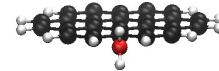
(a) $(\text{H}_2\text{O})_2$ (b) $(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})$ min(c) $(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})$ lat(d) $(\text{C}_{24}\text{H}_{12})(\text{H}_2\text{O})$ min(e) $(\text{C}_{24}\text{H}_{12})(\text{H}_2\text{O})$ cent(f) $(\text{C}_{24}\text{H}_{12})(\text{H}_2\text{O})$ lat

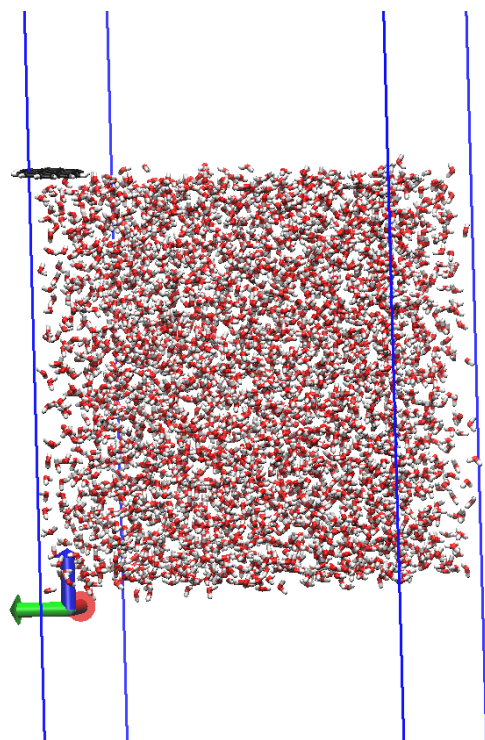
FIGURE 3.42 – Géométries des dimères utilisées pour déterminer t_{AB} pour les couples AB suivants : O-H, O-C et C-H.

3.4.2 Construction des systèmes finis à partir des structures MD/FF

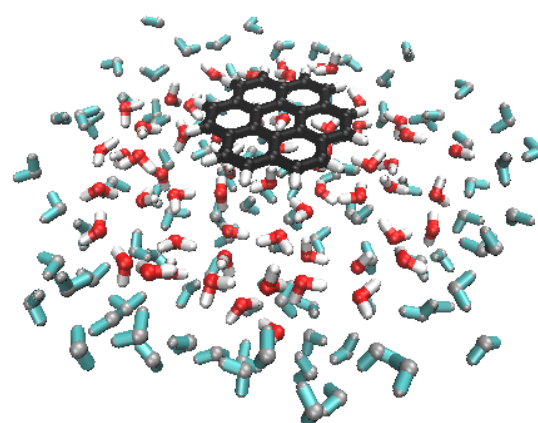
Il n'est pas possible de traiter avec le formalisme SCC-DFTB dans un temps raisonnable les configurations périodiques issues de MD/FF. Ainsi, une fois les paramètres des charges WMull fixés, nous construisons un système de taille finie à partir des simulations MD/FF détaillées précédemment. Chaque configuration de départ qui sera optimisée au niveau SCC-DFTB est préparée comme suit :

- Nous sélectionnons la géométrie PAH/glace finale issue d'une trajectoire MD/FF.
- Nous calculons les distances entre les carbones du PAH et les oxygènes (dist-CO) de la boîte de simulation.
- Les molécules d'eau dont l'oxygène respecte $\text{dist-CO} \leq 7 \text{ \AA}$ sont conservées et seront mobiles (molécules en rouge et blanc sur la figure 3.43b)
- Les molécules d'eau dont l'oxygène respecte $10.5 \text{ \AA} > \text{dist-CO} > 7 \text{ \AA}$ sont conservées et seront fixes (molécules en bleu sur 3.43b)

Le critère de rayon de $7 \text{ \AA}$ pour les distances C-O a été choisi afin d'avoir une énergie d'interaction PAH/eau après optimisation qui soit proche de la convergence (voir la figure 3.44). L'ajout de $3.5 \text{ \AA}$ pour les molécules fixes assure qu'en moyenne chaque molécule d'eau mobile est en moyenne en interaction avec 4 molécules d'eau. Ceci permet de conserver la densité de l'échantillon simulé par MD/FF. L'évolution du nombre de molécules d'eau fixes et mobiles pour la glace LDA et Ih suivant la configuration géométrique, est reportée sur la figure 3.45. En moyenne, pour les différentes configurations et surfaces de glace, 50 molécules seront mobiles avec environ 80 molécules fixes.



(a) Configuration finale d'une trajectoire classique simulée avec le potentiel TIP4P/2005 et SPAHQ.



(b) Géométrie construite à partir du système périodique pour l'optimisation ou la dynamique en SCC-DFTB. Les molécules en bleu sont celles de la coque, leurs positions sont fixes. Les autres molécules n'ont pas de contraintes sur leurs positions. Pour cet exemple, il y a 60 molécules d'eau mobiles, 100 molécules d'eau figées et un PAH mobile.

FIGURE 3.43 – Construction du système qui sera étudié en SCC-DFTB à partir de la configuration finale issue d'une trajectoire classique MD/FF.

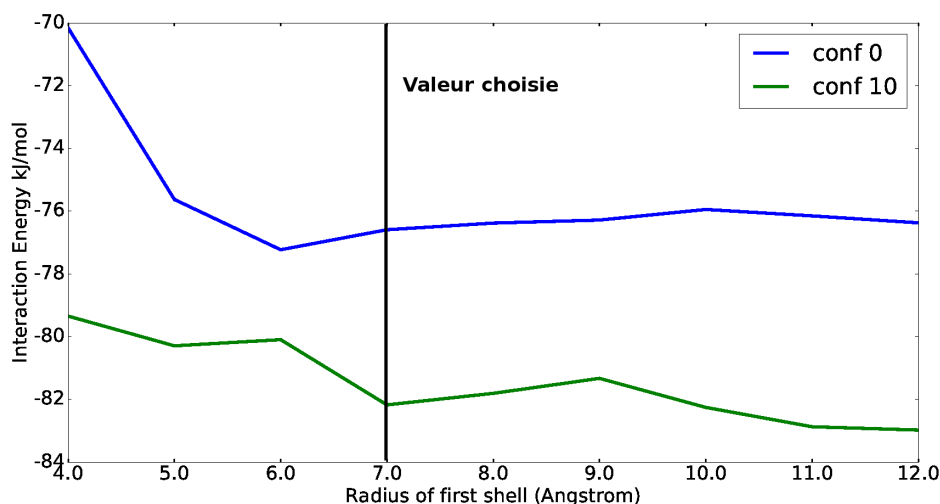


FIGURE 3.44 – Convergence de l'énergie d'interaction SCC-DFTB PAH/glace en fonction du rayon dist-CO permettant de sélectionner les molécules d'eau qui seront mobiles lors des simulations.

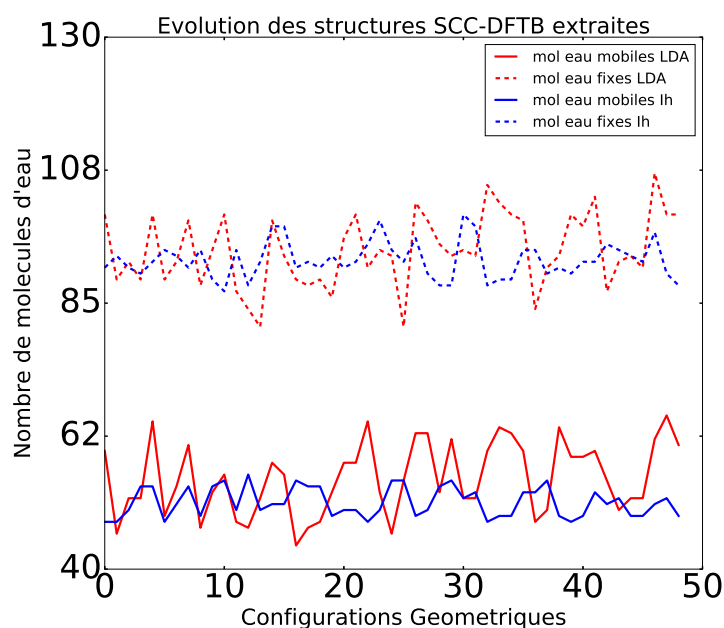


FIGURE 3.45 – Évolution du nombre de molécules d'eau fixes et mobiles pour les structures extraites à partir des trajectoires MD/FF.

3.5 Spectres IR des PAH en interaction avec de la glace d'eau

3.5.1 Résultats expérimentaux

Comme déjà mentionné dans l'introduction générale, les théoriques réalisés au cours de cette thèse ont été motivés par des études expérimentales [141, 138] et expérimentales/théoriques [299, 148] effectuées par les collaborateurs de l'ANR PARCS. L'objet de cette section est de présenter les résultats obtenus de l'influence des glaces d'eau sur les propriétés spectroscopiques des PAH. Les détails sur le protocole expérimental sont présentés dans les articles de Guenoun et Mascetti [141, 138].

Spectres IR d'agrégats $\text{PAH}(\text{H}_2\text{O})_n$ en matrice d'argon ($\text{PAH}(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Ar}$)

De nombreuses études ont porté sur les spectres IR de PAH inclus dans des matrices cryogéniques (voir introduction générale). L'un des résultats présentés dans l'annexe de l'article [299] (Tableau S1) montre que la matrice d'argon a une influence sur les bandes de vibrations IR du coronène. Les calculs ont été effectués dans le cadre d'une approche DFTB/FF avec le PAH et la matrice d'argon respectivement aux niveaux DFTB et FF. Les spectres du coronène, en interaction avec une ou deux molécules d'eau dans une matrice d'argon, ont également été étudiés théoriquement. Les résultats indiquent une faible différence sur les attributions des bandes entre les calculs dynamiques à 10 K et les calculs harmoniques. Les faibles décalages vers le rouge ou le bleu des bandes expérimentales sont reproduits par les calculs de dynamique DFTB/FF. Lorsque l'oxygène de l'eau est dans le même plan que le PAH (configuration σ) les décalages des bandes sont les plus importants et ils le sont d'autant plus dans les calculs avec deux molécules d'eau en interaction avec le PAH. Ainsi, la fréquence de vibration (pour tout les modes avec une contribution de l'hydrogène) est la plus affectée lorsqu'un hydrogène du PAH est en interaction avec l'oxygène d'une molécule d'eau.

En lien avec ces calculs, des expériences de codéposition d'eau, d'argon et de PAH ont été

réalisées. Le rapport du nombre de molécules d'eau sur celui d'atomes d'argon est contrôlable en amont lors de la préparation du mélange gazeux alors que la concentration en PAH n'est pas contrôlée aussi précisément. L'évolution de certaines bandes vibrationnelles du PAH en fonction du rapport de dilution H_2O est représentée sur la figure 3.46. Un élargissement des bandes est observable lorsque le nombre de molécules d'eau augmente. Le décalage en nombre d'onde reste faible (vers le bleu ou rouge) quelle que soit la bande. Il est visiblement plus important pour la courbe violette ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 1 :50) correspondant au rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ le plus élevé.

Spectres IR de PAH en interaction avec de la glace d'eau

La courbe orange de la figure 3.46 provient de la codéposition de coronène avec de l'eau à 10K, l'eau forme alors de la glace amorphe poreuse ASW. Les décalages des bandes vibrationnelles sont pour la plupart plus importants que pour les systèmes coronène/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$. Les bandes sont également plus élargies. **Ce résultat expérimental a motivé les calculs de spectres vibrationnels de PAH adsorbé sur la glace amorphe (voir partie 3.5.2).** En effet, en réponse aux résultats obtenus avec l'approche SCC-DFTB/FF, nous avons souhaité connaître la capacité de la SCC-DFTB à simuler les spectres vibrationnels des PAH en interaction avec de la glace d'eau. Des études similaires ont été effectuées avec de la glace amorphe compacte, de la glace cristalline Ic et Ih. Etant donné qu'il est difficile d'attribuer les bandes vibrationnelles dues au couplage du PAH avec son environnement, nous comparerons qualitativement nos calculs avec les données expérimentales pour les PAH en interaction avec la glace amorphe dans la section 3.5.2.

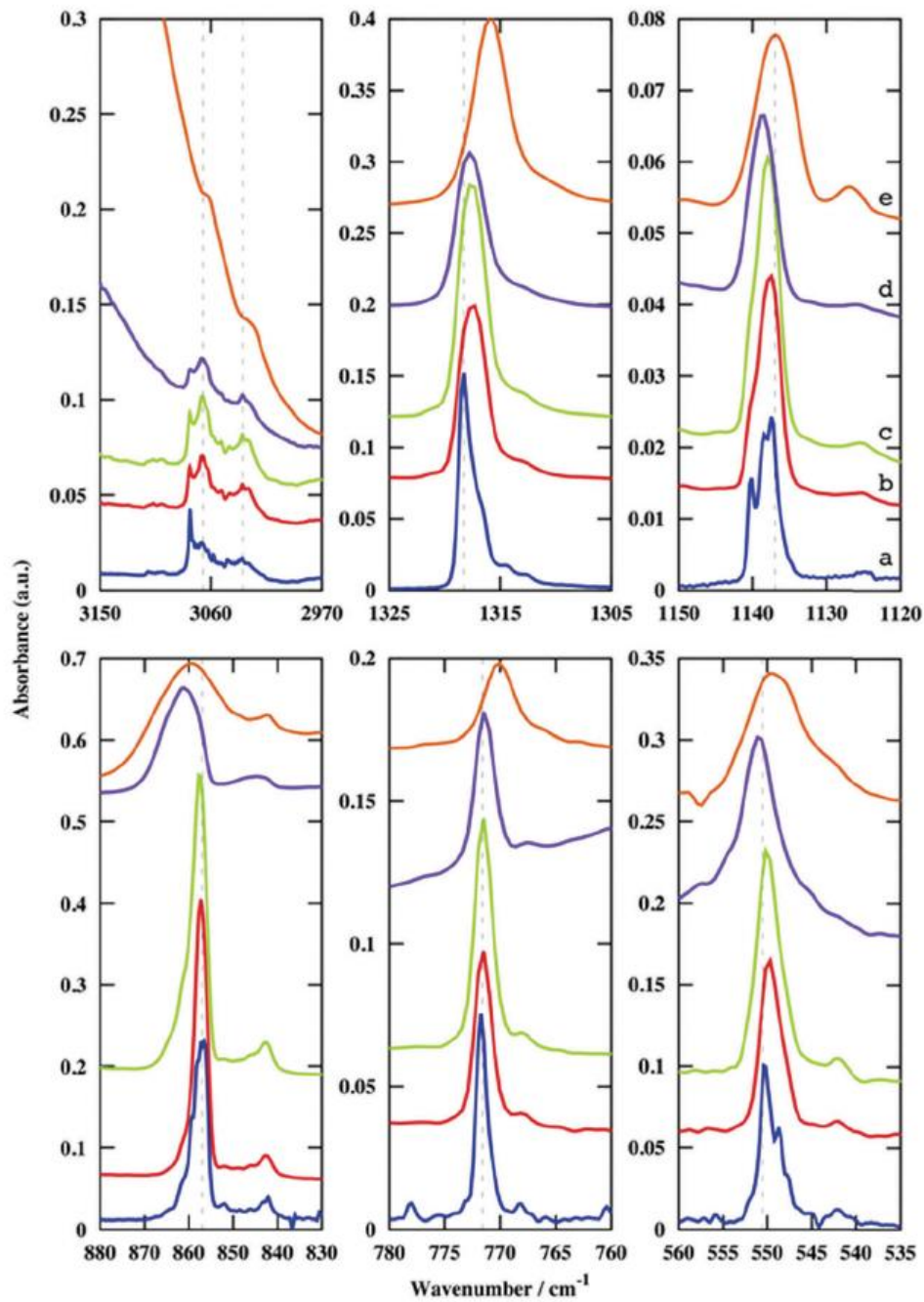


FIGURE 3.46 – Spectre FTIR à 8 K pour les régions νCH (élongation CH) [3150–2970], δCH (pliage C-H dans le plan) et νCC (élongation CC) [1325–1120], $\gamma(\text{CH})$ (pliage C-H hors plan) [880–760] et δCCC (déformation CCC hors plan) [560–535] des modes du coronène. De bas en haut, il y a respectivement : (a) coronène/Ar (bleu) ; coronène/(H₂O)_n/Ar (b : H₂O/Ar 1 :500, rouge) ; coronène/H₂O/Ar (c : H₂O/Ar 1 :200, verte) ; coronène/H₂O/Ar (d : H₂O/Ar 1 :50, violette) ; coronène dans de la glace ASW (e : orange). La figure est extraite de la référence [299]. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm⁻¹.

3.5.2 Spectres IR des PAH en interaction avec la glace : résultats théoriques

Nous présenterons dans cette section les spectres vibrationnels harmoniques du coronène adsorbé sur de la glace amorphe LDA, Ic et Ih obtenus avec le potentiel SCC-DFTB adapté pour la description des interactions PAH/H₂O et H₂O/H₂O (voir section 3.4.1).

3.5.2.1 Spectres harmoniques

Pour le coronène en matrice d'argon, les spectres issus de calculs harmoniques semblent proche, des résultats provenant de dynamiques Born-Oppenheimer SCC/DFTB [299] à basse température (10K). Pour étudier l'influence des glaces sur les PAH les géométries décrites dans la section 3.4.2 ont été utilisées. Il y a ainsi 49 configurations pour chaque couple PAH/glace. Ce nombre permet de converger l'énergie moyenne, mais également d'avoir un nombre représentatif de configurations. L'intérêt de notre approche est de quantifier l'influence des différents environnements glacés sur les bandes malgré l'approximation harmonique. Les configurations utilisées ont toutes été optimisées préalablement avec et sans le PAH adsorbé. Lors de nos calculs SCC-DFTB, nous fixons les molécules extérieures (la coque) lors de l'optimisation pour conserver la structure d'ensemble de l'échantillon. Les degrés de liberté des molécules mobiles sont découplés des molécules fixes. Pour ce faire, les termes de couplage dans la matrice hessienne sont mis à zéro, les molécules mobiles ressentent cependant le potentiel (et les forces lors de l'optimisation) dû aux molécules fixes. Une fois les modes déterminés, une lorentzienne pour chaque mode est interpolée avec une largeur de 2 cm^{-1} (valeur arbitraire) et pour valeur centrale la fréquence du mode concerné.

Coronène

Les valeurs des positions et intensités des spectres harmoniques du coronène en phase gazeuse calculées en SCC-DFTB et DFT sont reportés dans le tableau 3.17. Les positions et intensités

pour les nombres d'ondes inférieurs à 1300 cm^{-1} et supérieurs à 2900 cm^{-1} sont dans l'ensemble correctement reproduites. Les modes combinant élongation CC et pliage CH dans le plan posent problème (surlignés en gras dans le tableau 3.17). Les modes de pliage et d'élongation seront notés respectivement avec les symboles δ et ν . Les modes hors plan et dans le plan seront désignés respectivement par **hp** et **dp**. Ainsi le mode de pliage CCC hors plan à 549.9 cm^{-1} sera noté $\delta\text{CCC hp}$. Une exception à cette règle de notation sera faite pour le mode de vibration des hydrogènes hors plan et sera alors désignée par γ_{CH} .

Nombre d'onde cm^{-1} SCC-DFTB	Section efficace km/mol	Nombre d'onde cm^{-1} DFT [188]	Section efficace km/mol	Nombre d'onde cm^{-1} Exp Ar (Mascetti, Noble)	Identification du mode
116.2	5.5	122.8	4.9	-	δ CCC hp
395.9	1.4	378.4	3.1	-	δ CCC hp
518.0	26.8	548.9	28.1	549.9	δ CCC hp
801.7	2.8	774.6	5.8	771.5	δ CCH dp
915.3	0.3	802.3	0.1	-	δ CCC dp
820.3	207.6	864.4	175.7	857.6	γ_{CH}
1161.6	6.9	1140.6	6.5	1137.0	δ CH dp
1257.3	0.3	1214.4	1.0	-	ν CC + δ CH dp
1450.7	0.5	1312.2	24.0	1316.8	ν CC + δ CH dp
1638.0	1.6	1387.6	0.8	-	ν CC + δ CH dp
1694.2	2.3	1495.0	1.4	-	ν CC + δ CH dp
1838.6	0.4	1603.0	13.1	-	ν CC + δ CH dp
2969.9	31.0	3042.0	8.0	-	ν CH
2988.5	289.5	3064.0	140.2	3067.3	ν CH

Tableau 3.17 – Identification des bandes du coronène en phase gazeuse pour des calculs harmoniques SCC-DFTB et DFT (B3LYP, base 4-31G et avec un coefficient multiplicateur de 0.958 sur les nombres d'ondes). Certaines valeurs expérimentales des collaborateurs extraites de l'article [299] sont reportées. Pour rappel, les modes de pliage et d'élongation sont notés respectivement avec les symboles δ et ν . Les modes hors plan et dans le plan sont désignés respectivement par **hp** et **dp**.

Influence de la glace sur les bandes du coronène

Pour chaque couple PAH/glace, les spectres obtenus sont moyennés (moyenne arithmétique) sur les 49 configurations. Les exemples pour le coronène sont tracés sur la figure 3.47. Les spectres des géométries avec et sans coronène pour la glace Ic et LDA sont tracés afin de pouvoir observer la croissance des bandes des PAH 3.47. Les bandes d'élongation symétrique et asymétrique, de pliage et de pliage-translation et de rotation de l'eau sont clairement visibles. Les traits verticaux noirs sont présents pour indiquer les modes d'intensités non nulles du coronène en phase gazeuse pour des calculs SCC-DFTB harmoniques.

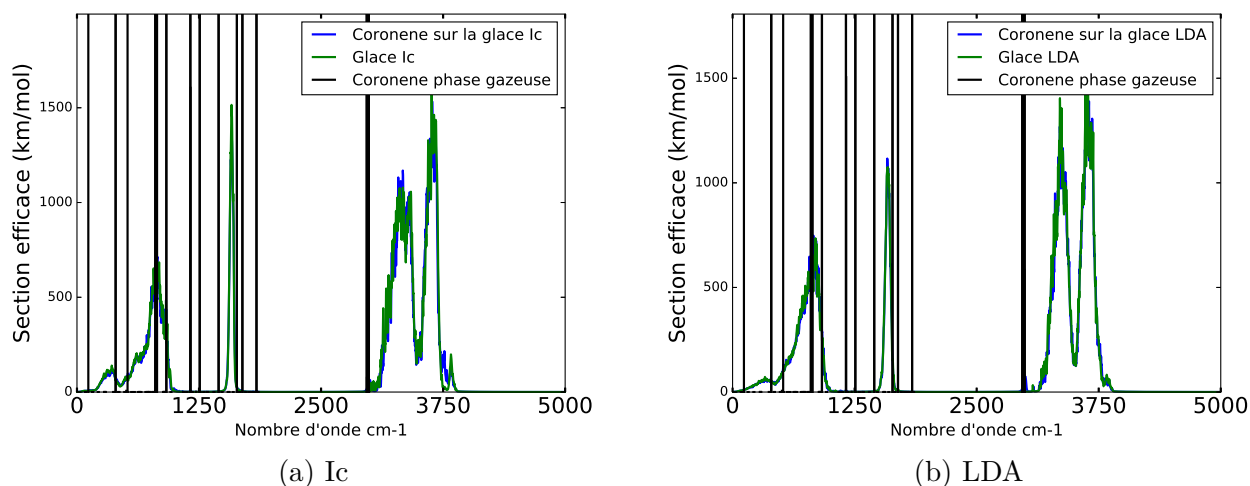


FIGURE 3.47 – Spectres vibrationnels harmoniques du coronène adsorbé sur de la glace Ic et LDA. Les positions des bandes du coronène en phase gazeuse sont indiquées pour illustrer les situations où leur détection sera difficile à cause de leurs superpositions avec le spectre de l'eau.

Les modes des PAH en phase gazeuse de fréquences $<1000\text{ cm}^{-1}$ et d'intensités faibles telles que le pliage γ_{CH} , δCCH dp, se trouve dans la même zone que le spectre de l'eau. Le couplage avec l'environnement peut décaler et élargir les bandes et ainsi diminuer l'intensité des bandes attribuées au PAH. De plus, le PAH peut perturber les modes de l'eau et un vecteur propre contenant des composantes du PAH peut se trouver à moins de 1 cm^{-1} des modes de l'eau. Ce qui implique que lors de l'analyse du spectre, il est difficile d'identifier les contributions attribuables uniquement au PAH. Comme nous avons 49 configurations, la moyenne des spectres harmoniques permet par comparaison des spectres avec et sans coronène d'attribuer les bandes caractéristiques du coronène en interaction avec la glace d'eau. Néanmoins, des bandes du

coronène sont isolées de celles de l'eau telles que le pliage dans le plan C-H ($\delta\text{CH dp}$), l'élongation C-C couplée au pliage dans le plan C-H ($\nu\text{CC} + \delta\text{CH dp}$) ainsi que l'élongation C-H (νCH). Ce sont d'ailleurs celles-ci qui sont rapportées dans les expériences de PAH inclus dans la glace amorphe [129, 118]. Les bandes de l'eau peuvent fusionner, se décaler ou fortement diminuer en intensité. Quelques zooms sur certaines bandes du coronène sur de la glace LDA ou Ic illustrent les propos précédents (Fig 3.48 et 3.49). Les bandes du coronène ont tendance à s'élargir et diminuent en intensité. La bande γ_{CH} pour le couple coronène/LDA a une intensité plus grande que pour celle du couple coronène/Ic. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.18. Nous reportons ici à nouveau le fait que les positions des bandes en SCC-DFTB ne sont pas bonnes en absolues. Nous nous sommes ainsi intéressés aux décalages des positions induits par le couplage entre les PAH et la glace.

Mode de vibration/ Glace	Phase gazeuse	LDA	Ic	Ih	LDA Décalage expérimental
$\delta\text{CCC hp}$	518.0	519.8	521.1	521.1	bleu
$\delta\text{CCH dp}$	801.7	801.3	-	799.8	rouge
$\gamma_{\text{CH asym}}$	805.0	815.2	-	813.2	
γ_{CH}	820.3	827.8	821.0, 824.2, 834.7	822.8, 827.2 838.1	bleu
$\delta\text{CH dp}$	1160.9-1161.5	1160.3	1160.2	1160.2	Faible
$\nu\text{CC} + \delta\text{CH dp}$	1257.2	1256.4	1256.9	1256.6	
$\nu\text{CC} + \delta\text{CH dp}$	1450.7	1450.0	1449.3	1449.3	rouge
νCH	2969.9, 2988.4	2973.3, 2991.9, 3000.4	2975.4, 3001.1	2984.8, 2991.6, 2998.7	

Tableau 3.18 – Positions (nombre d'onde en cm^{-1}) et attributions des bandes du coronène adsorbé sur différents types de glace. Chaque spectre est une moyenne sur les spectres de 49 géométries différentes. Les bandes harmoniques du coronène seul sont mises afin d'observer l'influence de la glace sur les modes vibrationnels. Tous les calculs sont effectués en SCC-DFTB. La couleur du texte indique si la position de la bande est décalée vers le rouge ou le bleu par rapport à la valeur du coronène en phase gazeuse.

Au vu des résultats du tableau 3.18, les décalages des bandes déterminées théoriquement pour le couple coronène/LDA sont en accord avec les résultats expérimentaux. La bosse pour la bande expérimentale à 845 cm^{-1} (voir fig 3.49b) correspondrait au mode CCH pliage hors plan asymétrique ($\gamma_{\text{CH asym}}$). Ce mode a une intensité nulle pour le coronène isolé du fait de son asymétrie spatiale. La glace brise celle-ci, ce qui permet l'activation de ce mode dernière qui dans notre cas se situe à 815.2 cm^{-1} . Cette contribution pourrait toutefois être la signature du dimère de coronène selon Simon et al [299]. Par conséquent, la présence de cette contribution du coronène dans la matrice d'argon pourrait provenir d'une pollution d'eau ou d'agrégation de PAH. À priori, il n'y a pas d'autres preuves appuyant le scénario du dimère de coronène

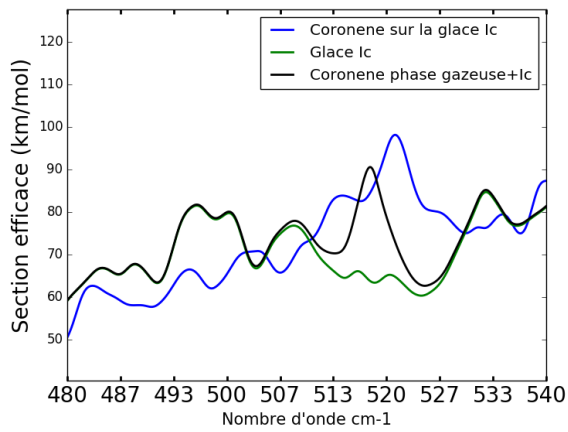
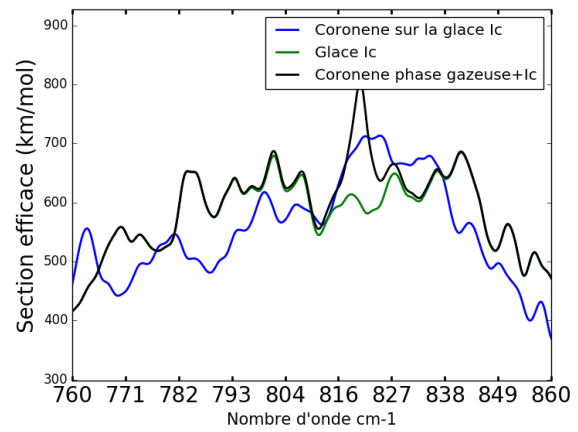
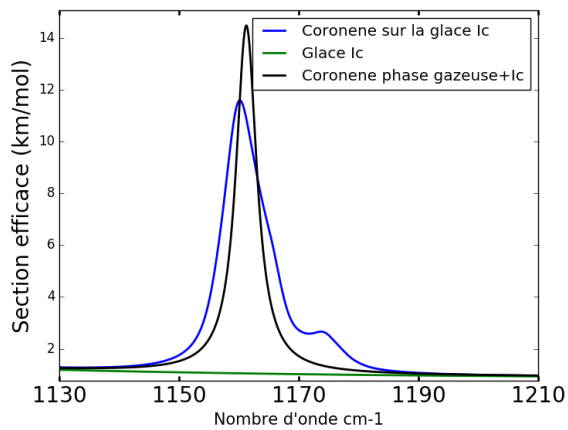
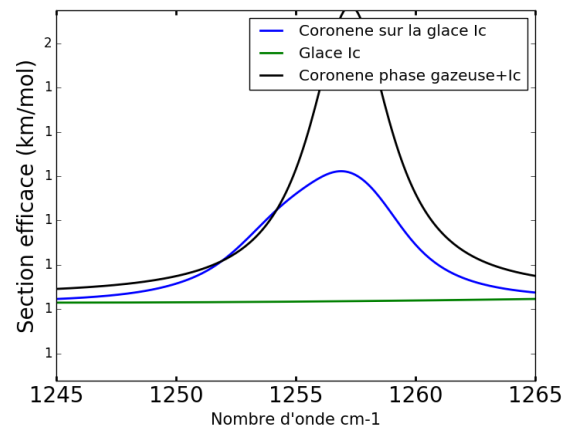
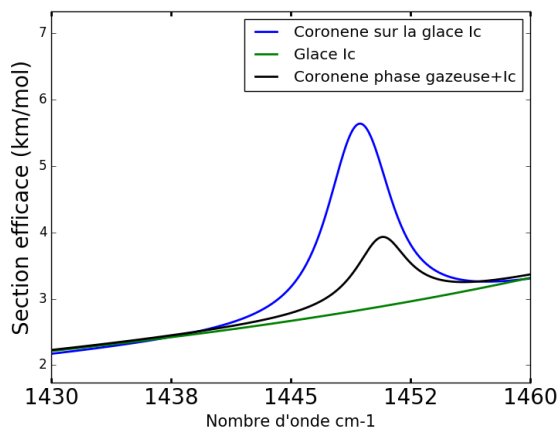
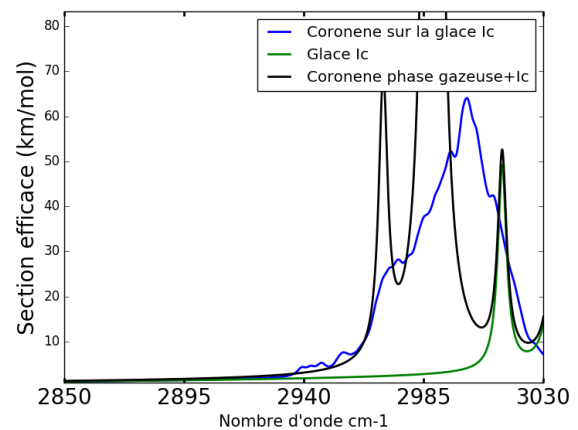
(a) δCCC hp(b) γ_{CH} (c) δCH dp(d) $\nu\text{CC} + \delta\text{CH}$ dp(e) $\nu\text{CC} + \delta\text{CH}$ dp(f) νCH

FIGURE 3.48 – Zooms sur le spectre vibrationnel harmonique du coronène adsorbé sur de la glace Ic. La légende «Coronene phase gazeuse + Ic » correspond à la somme du spectre du coronène seul avec le spectre de la glace Ic sans PAH. Ainsi, l'influence du couplage sur les bandes du PAH est observable. «Glace Ic» est la légende pour le spectre de la glace sans PAH. «Coronene sur la glace Ic» indique le spectre du système coronène/Ic.

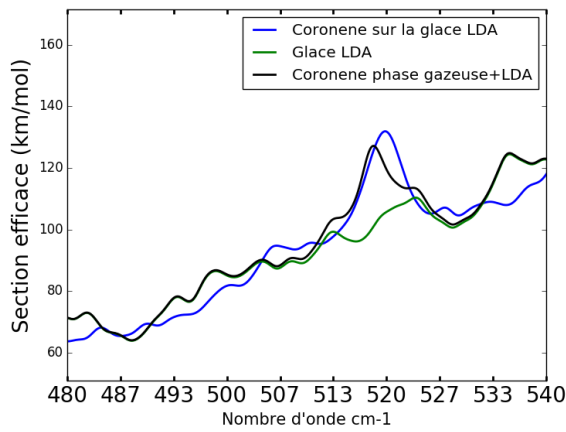
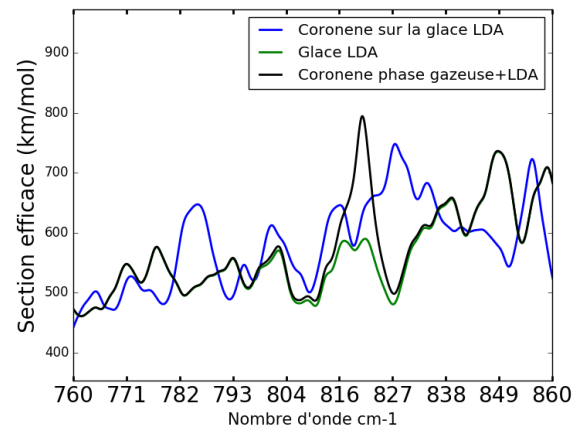
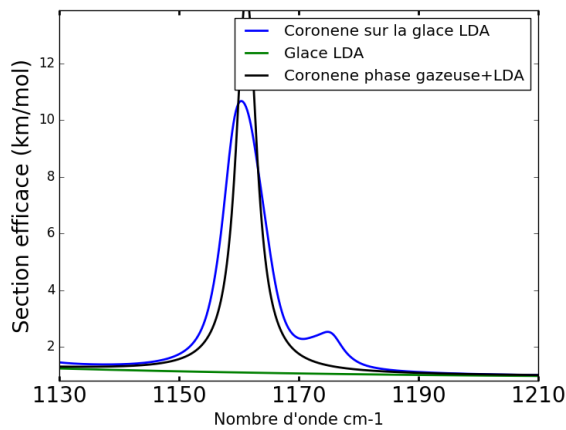
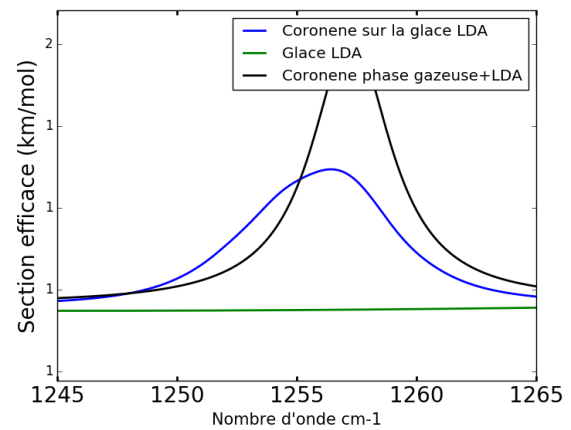
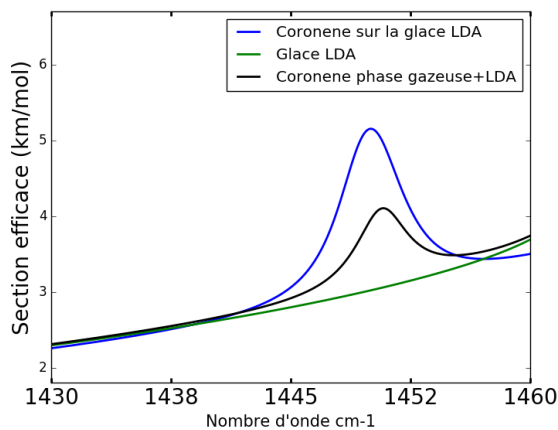
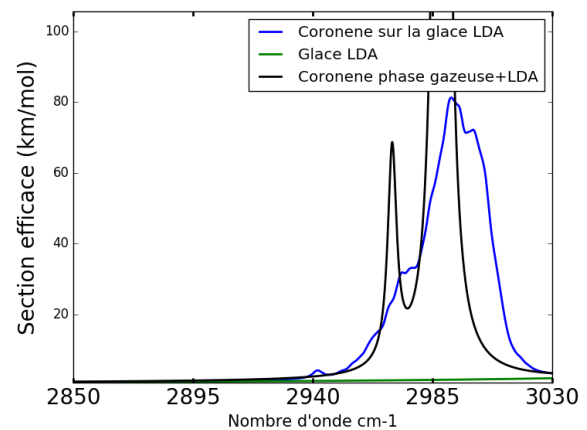
(a) $\delta\text{CCC hp}$ (b) γCH (c) $\delta\text{CH dp}$ (d) $\nu\text{CC} + \delta\text{CH dp}$ (e) $\nu\text{CC} + \delta\text{CH dp}$ (f) νCH

FIGURE 3.49 – Zooms sur le spectre vibrationnel harmonique du coronène adsorbé sur de la glace LDA. La légende «Coronene phase gazeuse + LDA » correspond à la somme du spectre du coronène seul avec le spectre de la glace LDA sans PAH. Ainsi, l'influence du couplage sur les bandes du PAH est observable. «Glace LDA» est la légende pour le spectre de la glace sans PAH. «Coronene sur la glace LDA» indique le spectre du système coronène/LDA.

selon les auteurs.

Le couplage PAH/glace implique une diminution des intensités des bandes attribuées au PAH comme nous avons pu le vérifier. Ce phénomène est également observé expérimentalement ; ainsi, afin d'améliorer la détection des bandes des PAH, la concentration de ceux-ci est augmentée et serait de l'ordre d'un coronène pour 100 molécules d'eau (estimation) dans les expériences de nos collaborateurs. Nous avons le même ordre de grandeur dans nos simulations avec 1 PAH pour 150 molécules d'eau dont 50 mobiles.

De plus, les vecteurs propres de vibration du système indiquent que le PAH se couple avec un grand nombre de degrés de liberté. En effet, les vecteurs pour les modes inférieurs à 1000 cm^{-1} ont toujours des composantes de vibration de l'ensemble des molécules d'eau. Ces résultats théoriques appuient le scénario de perte d'énergie vibrationnelle efficace des PAH vers la glace. C'est pourquoi les PAH inclus dans les glaces d'eau ont peu de chance d'émettre des photons IR après absorption de photon UV.

Comme montré précédemment, les paramètres de charge SCC-DFTB ont été établis pour reproduire fidèlement les interactions intermoléculaires $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{PAH}/\text{H}_2\text{O}$. Ainsi, même si les fréquences des modes de vibration SCC-DFTB sont décalées par rapport aux résultats DFT par exemple, nous nous attendons à ce que l'influence de l'environnement sur les spectres soit correctement décrite. Il faut alors comparer les décalages des bandes et non leurs positions absolues.

Influence du coronène sur les dangling OH

Dans la partie précédente, les décalages sur les bandes attribuées au coronène par les différentes glaces ont été présentés. Le couplage des modes du PAH avec les modes de la glace explique la difficulté de détection des bandes d'absorption IR pour des nombres d'ondes inférieurs à 1000 cm^{-1} et supérieurs à 2500 cm^{-1} . Néanmoins, la présence du PAH sur les interfaces perturbe les modes de surface des molécules d'eau. Il est clairement visible que les bandes de l'eau sont perturbées par la présence du coronène sur le spectre différentiel (nous faisons la différence

du spectre moyen PAH/glace avec le spectre moyen des glaces sans PAH) des systèmes de PAH/glace Ic (cf figure 3.50). Ceci s'explique par une faible réorganisation des molécules d'eau à la surface lors de l'adsorption du coronène (bien que légère, celle-ci modifiera de nombreux modes). Des modes de surfaces typiques sont ceux des liaisons pendantes O-H (dangling-OH). Les attributions des dangling O-H montrent un décalage vers le rouge, lors de l'interaction des dangling-OH avec le coronene.

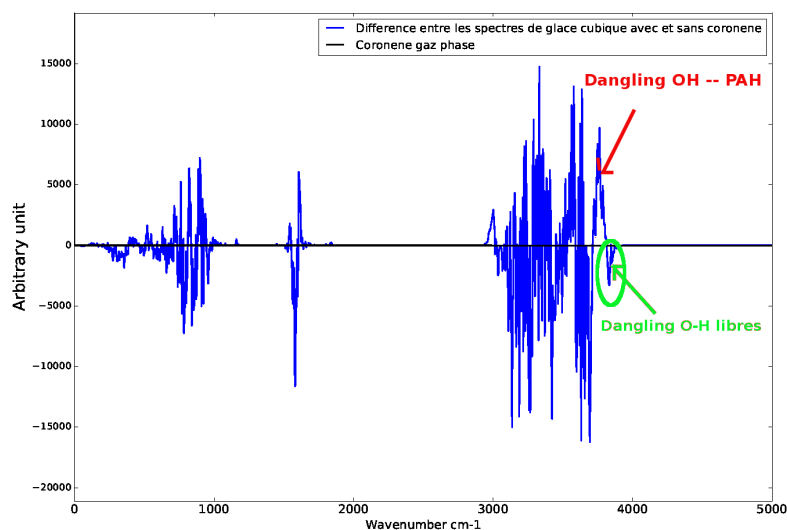


FIGURE 3.50 – Spectre différentiel du coronène adsorbé sur la glace Ic.

Nous représentons les spectres pour la glace amorphe avec et sans coronène (Fig 3.51). Nos résultats montre que la décroissance de l'intensité des bandes attribuées aux liaisons pendantes libres (située à 3832 cm^{-1} dans nos calculs) est directement liée avec l'interaction du coronène adsorbé : cette interaction décale la bande (maintenant à 3762 cm^{-1}) vers le rouge de 70 cm^{-1} . Dans l'article de Guennoun et al. [141], la liaison pendante OH libre était située à 3695 cm^{-1} (sans PAH) et à 3623 cm^{-1} lors de l'interaction avec le coronène, ce qui correspond à un décalage de 72 cm^{-1} . Nos calculs dans l'approximation harmonique donnent un décalage proche des données expérimentales et valident notre approche de modélisation de l'interaction PAH-glace.

Les spectres IR de la glace Ih avec et sans PAH (pour l'anthracène, le pyrène, le coronène)

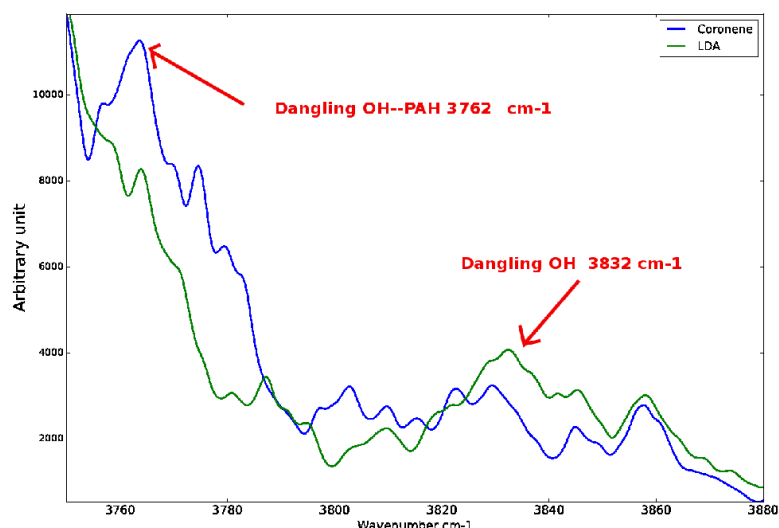


FIGURE 3.51 – Spectre moyen du coronène adsorbé sur la glace LDA (courbe bleue), la position des dangling O-H change lorsqu’il y a interaction avec le coronène. Le spectre moyen de la glace LDA est représenté afin d’observer l’influence du coronène sur la position du dangling-OH (courbe verte).

sont tracés (reportés sur la figure 3.52), nous observons que les bandes dangling-OH/PAH sont différentes suivant le PAH. Dans le cas du coronène, l’intensité de cette bande est plus importante, puisque le coronène, du fait de sa plus grande surface, interagit avec un plus grand nombre de dangling-OH.

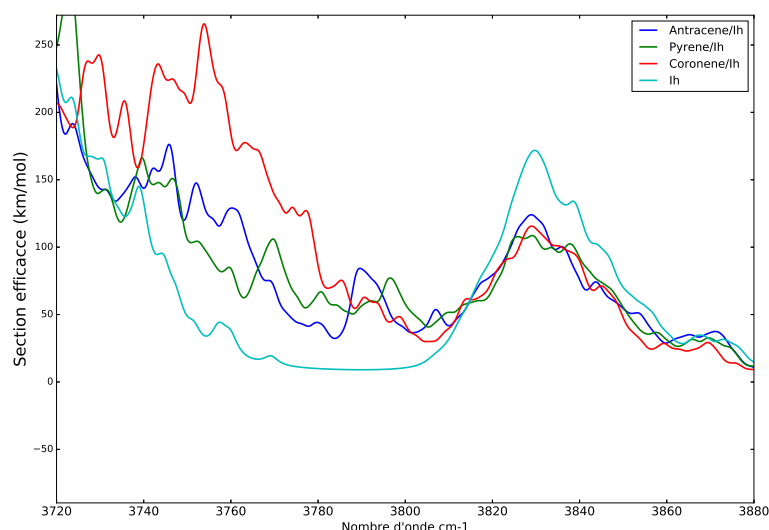
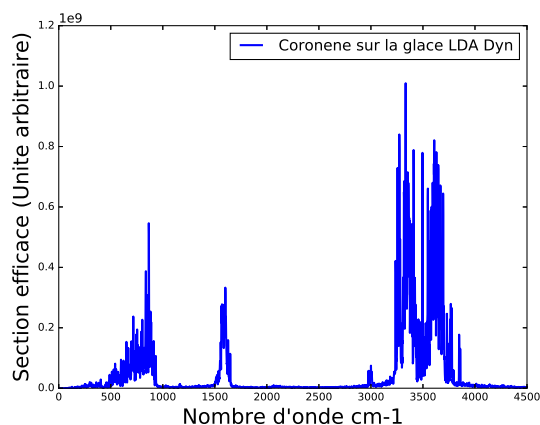


FIGURE 3.52 – Spectre moyen pour l’anthracène, le pyrène et le coronène adsorbés sur la glace hexagonale.

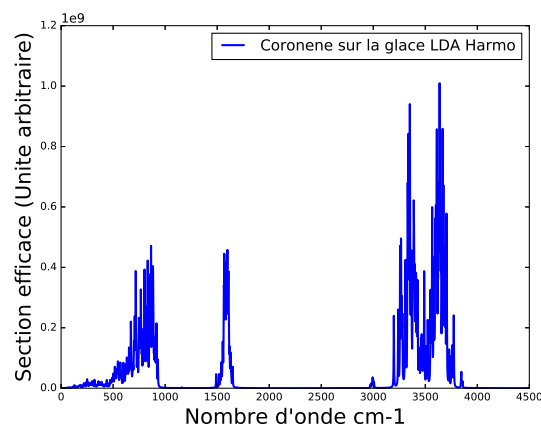
3.5.2.2 Comparaison des spectres harmoniques et «dynamiques»

Nous avons justifié l’intérêt de l’utilisation de l’approximation harmonique pour quantifier avec un grand nombre de configurations l’influence de la glace sur les bandes du PAH et réciproquement. Il est cependant intéressant de connaître l’influence de la température sur le spectre vibrationnel. En raison de contraintes de temps, nous avons limité l’étude à une seule configuration géométrique. Le couple coronène/LDA a été sélectionné et la géométrie d’étude correspond à celle donnant l’énergie d’interaction maximale (configuration 20). Le spectre est obtenu en réalisant des dynamiques Born-Oppenheimer dans l’ensemble NVE en SCC-DFTB. Les dynamiques diffèrent par leurs distributions des vitesses initiales (attribuées par une population de Boltzmann à 10 K). Le système est thermalisé pendant 10ps dans l’ensemble NVT en utilisant un thermostat de Nose-Hoover. L’itération finale est ensuite réutilisée pour une dynamique NVE de 50 ps. Dix-huit dynamiques ont été générées. Pour chaque dynamique NVE, la transformée de Fourier de la fonction d’autocorrélation du dipôle (voir la partie théorique détaillant cette méthode 2.3.1.2.3) est effectuée (en éliminant les 5 premières ps) et la moyenne sur toutes les dynamiques donne le spectre vibrationnel reporté dans ces travaux. Ce dernier, issu de

dynamiques à 10 K, est tracé sur la figure 3.53a à côté du spectre harmonique pour cette configuration (voir figure 3.53b). Les spectres à première vue sont semblables (les formes globales) en notant que l'intensité de la vibration C-H est plus faible pour le calcul harmonique que pour la dynamique, relativement aux modes inférieurs à 2000 cm^{-1} et que les bandes d'élongations de l'eau sont plus larges pour les dynamiques (comme attendu). Cinq dynamiques suffisent à faire converger les positions des bandes du spectre. Pour les intensités, 15 dynamiques donnent un spectre semblable à celui issu de 18 dynamiques. Néanmoins, il n'est pas certain que le nombre 18 soit suffisant pour assurer la convergence des intensités au vu du nombre important de degrés de liberté. À noter que les prochains spectres harmoniques exposés ne sont donc pas des spectres moyennés sur plusieurs configurations, mais correspondent bien à ceux pour la configuration 20.



(a) Spectre issu de dynamiques.



(b) Spectre avec l'approximation harmonique.

FIGURE 3.53 – Spectre vibrationnel pour la configuration géométrique 20 du coronène adsorbé sur la glace amorphe LDA. Les courbes (a) et (b) sont respectivement issues de dynamiques et harmoniques.

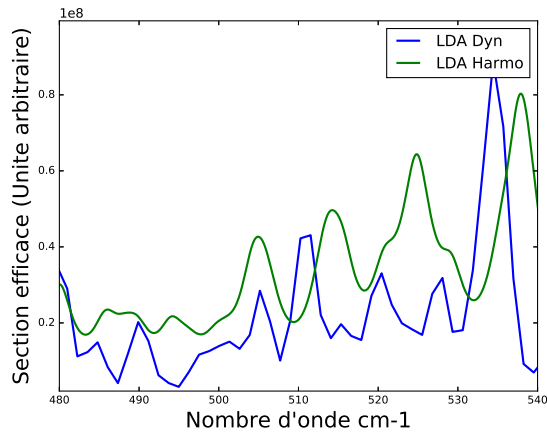
Afin de répertorier les différences sur les spectres avec et sans coronène pour les calculs harmoniques et dynamiques, nous les avons représentés pour différentes bandes vibrationnelles du PAH (Figure 3.54). Les modes du coronène inférieurs à 1000 cm^{-1} , pour cette configuration géométrique sont difficiles à distinguer sans observation des vecteurs propres. Si l'on compare le spectre dynamique du coronène seul, nous remarquons que l'eau a la même influence sur les bandes d'élongation que pour les calculs harmoniques. Les spectres de l'eau dynamiques et harmoniques sont sensiblement différents, mais avec le PAH adsorbé ceux-ci sont similaires

autour des bandes vibrationnelles du PAH (ceci n'est pas vrai pour les bandes inférieures à 600 cm^{-1} comme observé sur les figures 3.54a et 3.54b), l'exemple de la bande γ_{CH} illustre ce propos (voir figure 3.54c et 3.54d). L'utilisation des spectres harmoniques semble appropriée et ceci valide notre approche de génération de spectres moyennés sur toutes les configurations. Les positions et les attributions pour les spectres harmoniques et dynamiques du coronène adsorbé sur la glace pour une seule configuration géométrique sont récapitulées dans le tableau 3.19.

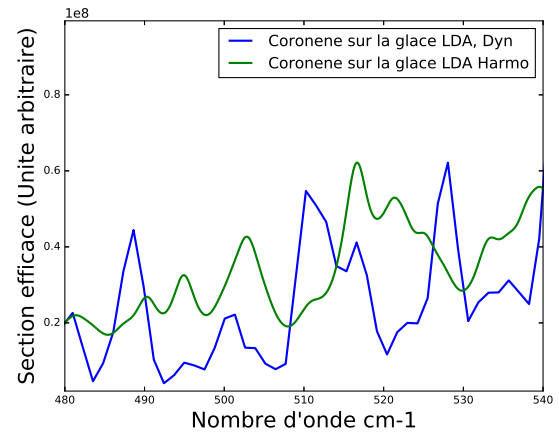
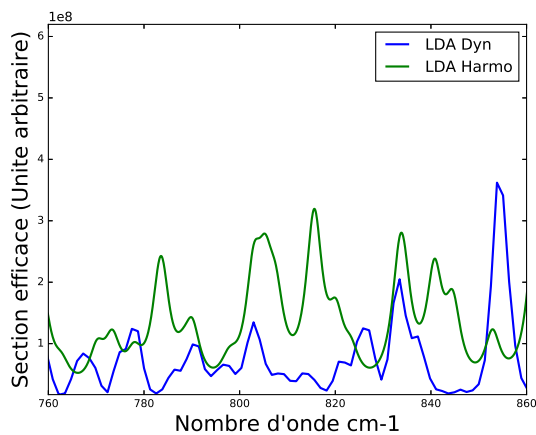
Harmonique gaz	Harmonique avec LDA	Dynamique 10 K gaz	Dynamique 10 K avec LDA	Identification du mode
116.2	127.8	119.5	127.2	$\delta\text{CCC hp}$
395.9	396.7	398.4	403.0	$\delta\text{CCC dp}$
518.0	519.4	520.2	-	$\delta\text{CCC hp}$
801.7	801.4 et 802.3	803.8	802.9	$\delta\text{CCH dp}$
820.3	834.4	821.6	837.2	γ_{CH}
1161.6	1158.9	1164.0	1161.57	$\delta\text{CH dp}$
1257.3	1252-1256	1259.4	-	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH dp}$
1450.7	1450.0	1452.7	-	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH dp}$
1638.0	1635-1642	-	1641-1647	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH dp}$
1694.2	1690.0	-	1701	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH dp}$
1838.6	1805-1848	-	-	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH dp}$
2969.9	2972,2982	2972.4	2975.8,2982.4	νCH
2988.5	2993,3007	2990.3	2992.5,3000.2,3007.7	νCH

Tableau 3.19 – Positions (nombre d'onde en cm^{-1}) et attributions des bandes du coronène en phase gazeuse et adsorbé sur de la glace amorphe pour des calculs harmoniques et dynamiques à 10 K. Certaines bandes issues des dynamiques ne sont pas reportées, car elles ont les mêmes amplitudes que le bruit.

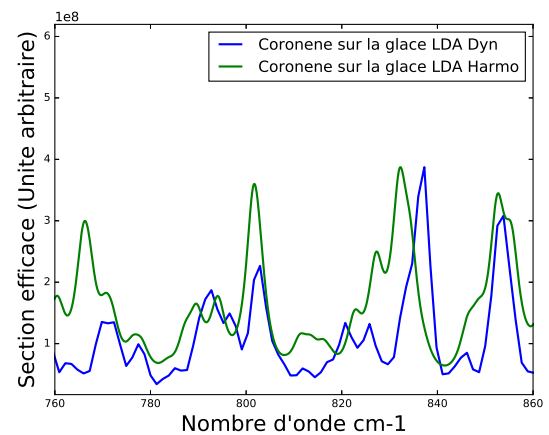
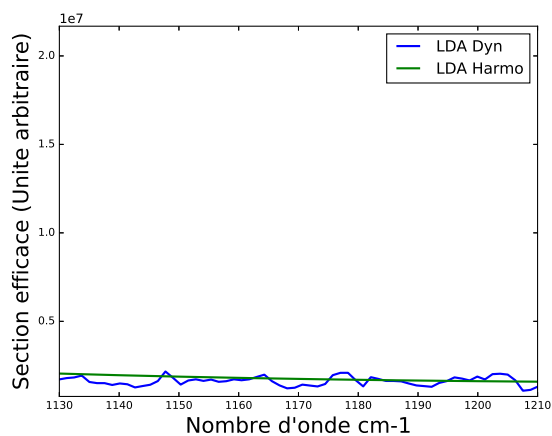
Même si la simulation n'est qu'à 10 K, le coronène a un déplacement de son barycentre à la surface de la glace. La surface d'énergie potentielle d'interaction entre la glace et le coronène est plutôt plate. Il est possible d'illustrer ce phénomène en traçant sur la figure 3.55 l'évolution de la distance du barycentre du coronène par rapport au barycentre à l'instant initial. Le coronène présente une oscillation d'une période d'environ 2 ps. Les 50 ps de la simulation sont suffisants pour échantillonner ce mouvement. Ce déplacement du coronène peut notamment être à l'origine de différences entre calculs harmoniques et dynamiques.



(a) LDA

(b) Coronène/LDA δCCC hp

(c) LDA

(d) Coronène/LDA γ_{CH} 

(e) LDA

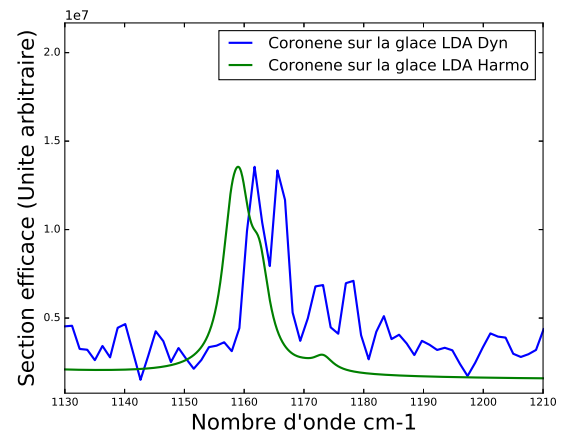
(f) Coronène/LDA δCH dp

FIGURE 3.54 – Zoom sur certaines bandes du spectre vibrationnel pour la configuration géométrique 20 du coronène adsorbé sur de la glace amorphe LDA. Les courbes avec la légende «Harmo» et «Dyna» sont respectivement issues de calculs harmoniques et de dynamiques à 10K.

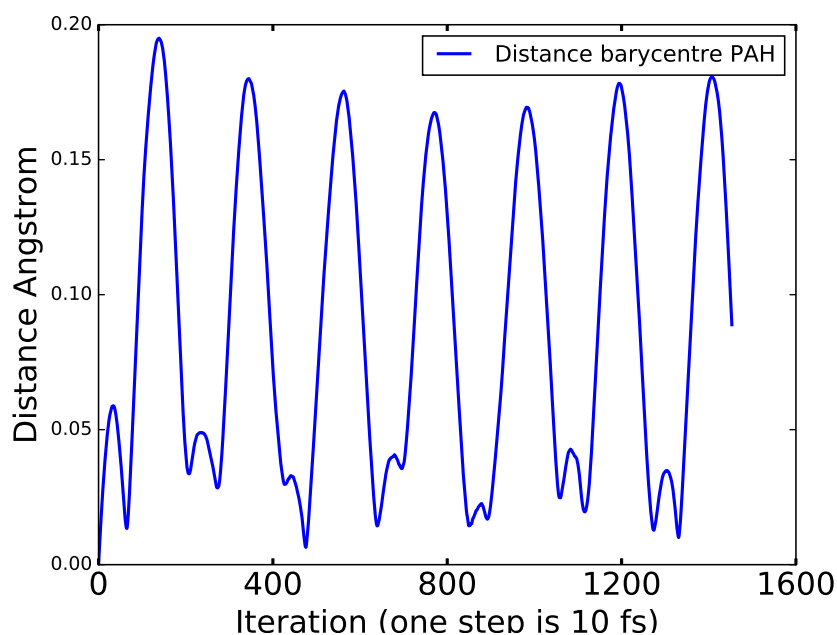


FIGURE 3.55 – Évolution de la distance du barycentre géométrique du PAH par rapport à sa position dans la configuration initiale.

Conclusion

Pour étudier l'influence des glaces d'eau sur les spectres IR des systèmes PAH/glace, nous avons élaboré et mis en oeuvre le protocole suivant :

- Détermination de spectres vibrationnels avec l'approximation harmonique, ce qui permet de déterminer le spectre IR pour un grand nombre de géométries. En comparant le spectre IR issue d'une dynamique Born-Oppenheimer à 10 K et de l'approximation harmonique, nous avons pu observer que les spectres sont similaires pour les bandes dont le nombre d'onde est supérieur à 500 cm^{-1} et autour des bandes vibrationnelles du PAH (Fig 3.54). Ceci valide le choix de l'approximation harmonique. L'utilisation de l'approximation harmonique se justifie également par le temps important de calcul nécessaire pour une seule structure en dynamique qui est de l'ordre de 10 jours. Le spectre est calculé par l'intermédiaire de l'évolution du dipôle de 18 dynamiques de 50 ps avec des vitesses initiales différentes.

- Une fois le choix de l'approximation harmonique justifié, nous avons calculé des spectres IR moyennés sur toutes les configurations disponibles pour les systèmes PAH/glace et glaces sans PAH. Ainsi les attributions des bandes des PAH peuvent se faire par comparaison des spectres avec et sans PAH.

Une fois les spectres déterminés (Fig 3.49, 3.48 et tableau 3.18) nous avons mis en évidence les propriétés suivantes :

- Les différentes configurations font que les bandes comprenant des contributions du PAH ont leurs nombres d'onde modifiés. Avec 49 structures, nous pouvons déjà observer un effet moyen. Des études avec plus de structures sont envisageables, ce qui permettrait d'avoir un comportement de la glace plus moyenné et l'attribution des bandes des PAH serait plus aisée. Les bandes attribuées au PAH ont leurs intensités plus faibles que le PAH en phase gazeuse, mais sont plus larges. Il serait intéressant de savoir si ce phénomène d'élargissement et de diminution de l'intensité s'amplifie en prenant en compte plus de géométries. Des décalages faibles des bandes par rapport à la phase gazeuse du PAH sont également reportés. Une comparaison plus quantitative avec les expériences est envisagée (voir tableau 3.18).
- Les signatures spectrales des dangling-OH sont identifiées à l'aide nos simulations. Lorsque le PAH s'adsorbe à la surface et interagit avec les dangling, un décalage vers le rouge est observé (Fig 3.51 et 3.52). La comparaison des spectres avec et sans PAH montre la décroissance des dangling avec une croissance du mode dangling couplé OH/PAH. Suivant l'interaction du dangling-OH avec le PAH la modification du nombre d'onde sera différente. De plus, à l'aide des modes propres, nous pouvons analyser les caractéristiques géométriques qui expliquent les différentes bandes des dangling-OH/PAH. Ces résultats sont préliminaires et n'ont pas été reportés dans cette thèse. Des spectres moyens harmoniques différentiels pour différents couples PAH/glace ont également été reportés dans les annexes F. Il ressort de cela que le coronène aura à priori une signature de la bande dangling-OH/PAH avec une intensité plus importante.

En résumé, nous avons mis en lumière à l'aide des différentes géométries issues des dynamiques MD/FF l'influence de la glace d'eau sur certaines bandes vibrationnelles du coronène. De plus,

lorsque le PAH s'adsorbe, la position de la bande du dangling OH est décalée vers le rouge du fait de son interaction avec celui-ci. La valeur de cette modification par nos simulations pour le coronène en interaction avec la glace amorphe (70 cm^{-1}) donne des résultats proches de la donnée expérimentale ($70\text{-}75\text{ cm}^{-1}$) pour les données non publiées actuelles.

3.6 Influence de l'environnement sur le potentiel d'ionisation des PAH

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de certains environnements de glace d'eau sur le potentiel d'ionisation (PI) des PAH. L'ionisation du quaterrylène dans de la glace d'eau amorphe (la glace est formée par déposition de molécules d'eau à 20 K) a été étudiée expérimentalement [146] par irradiation UV-visible des échantillons. Il a été observé que le cation PAH^+ était formé alors que la longueur d'onde de l'irradiation était de 310nm ($\sim 4\text{eV}$) soit 2.11eV en dessous du PI du quaterrylène en phase gazeuse. Les auteurs affirmaient que la glace permettait l'abaissement de cette valeur. Conjointement, une approche théorique [147] déterminait le PI de différents PAH inclus dans de la glace, la glace étant décrite de manière implicite par un PCM. Les conclusions donnaient une baisse du PI allant de 2.1 eV pour le benzène à 1.5 eV pour le pyrène. Ces résultats imputaient également à la glace une baisse du PI. Néanmoins, la facilité de création des cations PAH^+ dans la glace d'eau pourrait être due à un transfert énergétiquement favorable de l'électron du PAH vers les molécules d'eau (l'affinité électronique de la glace est d'environ 2 eV [301]), ainsi l'électron serait capté par les molécules d'eau. Dans ce cadre, nous nous sommes posés la question de savoir si le PI pourrait réellement être abaissé par la glace avec un traitement explicite des molécules d'eau. Nous avons à disposition 49 structures extraites de trajectoires MD/FF pour chaque couple PAH/glace (comme expliqué précédemment dans la partie 3.4.2). Pour rappel, les PAH étudiés vont du benzène à l'ovalène et les glaces sont cristallines (Ic, Ih) et amorphes (LDA). Avec toutes ces structures, il sera possible de quantifier l'importance de la géométrie environnante des molécules d'eau sur le PI. Dans la suite de cette section, nous présenterons nos premiers calculs avec les structures PAH/glace seront exposés

et les problèmes de "self-interaction" seront soulevés. La procédure employée pour corriger ce problème et sa validation seront décrites. Avant de commencer l'étude avec l'influence de l'eau sur les PI des PAH, nous avons calculé les PI verticaux (PIV) et adiabatiques (PIA) des PAH en phase gazeuse. Le PIV correspond à la différence d'énergie entre le système neutre et chargé + (les deux ont la même géométrie, celle du neutre). Le PIA quant à lui utilise l'énergie du système chargé + optimisé localement. Cette énergie est calculée en imposant la charge totale du système à 1. Nous les avons reportés dans le tableau 3.20 et sur la figure 3.56. Ces résultats sont très encourageants et sont principalement dus à la bonne paramétrisation des charges atteinte avec la méthode Wmull. L'écart maximum à l'expérience est de 0.22 eV pour les PIV et de 0.14 eV pour les PIA par rapport aux données les plus récentes NIST [302].

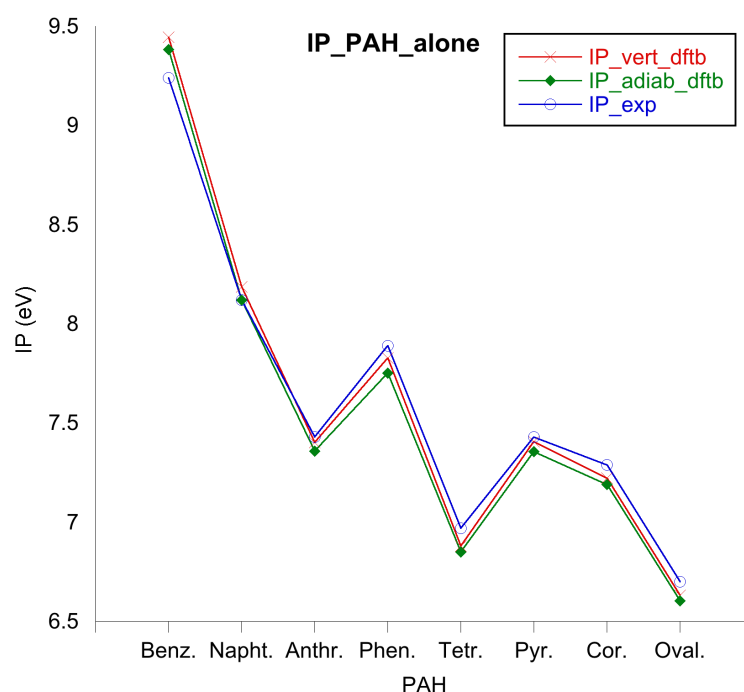


FIGURE 3.56 – PIV et PIA calculés en SCC-DFTB confrontés aux résultats expérimentaux [302] pour une série de PAH isolés.

3.6.1 Premiers calculs et limitations

Pour commencer notre étude, nous nous sommes intéressés au calcul des PIV et PIA sur la structure 20 du couple coronène/LDA. Comme le PI du coronène (7.29 eV) est plus bas que celui de l'eau (12.6 eV pour l'eau en phase gazeuse et 9.3 eV pour l'eau liquide, voir [303] et références

Tableau 3.20 – PI issus de calcul en SCC-DFTB de PAH en phase gazeuse et de valeurs expérimentales [302].

PAH/PI	SCC-DFTB vertical (eV)	SCC-DFTB adiabatique (eV)	EXP (eV) [302]
Benzène	9.46	9.38	9.24
Naphtalène	8.19	8.11	8.14
Anthracène	7.41	7.36	7.43
Phénanthrène	7.83	7.75	7.89
Pyrène	7.41	7.36	7.43
Tetracène	6.88	6.85	6.97
Coronène	7.22	7.19	7.29
Ovalène	6.63	6.60	6.71

incluses) on s'attend à ce que la charge +1 soit portée par le coronène. Ceci donne un PIV de 5.79 eV et un PIA de 5.75 eV, la différence entre les PIV et PIA est faible. Par contre, le PI de ce système est fortement abaissé par rapport à l'énergie d'ionisation du coronène en phase gazeuse. Ce résultat, d'un point de vue énergétique, permet d'entrevoir un abaissement du PI induit par la glace LDA. Cependant, en regardant la distribution de charges de ce système, il en ressort que les molécules d'eau ne sont pas neutres, mais portent une partie de la charge positive. Ce phénomène serait à priori dû à l'erreur connue de "self interaction" [304], où l'interaction entre les charges éloignées serait trop stabilisantes (comme déjà observé dans la partie théorique 2.2.2.5.5 sur la dissociation de H_2^+). Pour le système chargé positivement et avec un calcul simple point (configuration après optimisation du système neutre), une charge de 0.28e sur le PAH est obtenue et si le système chargé positivement est optimisé cette fois la charge se stabilise à 0.32e sur le PAH. Dans les deux cas, la charge semble faible et cela impliquerait un important transfert de charge sur les molécules d'eau. En examinant les charges sur les molécules d'eau, nous remarquons que la charge maximum sur une molécule d'eau est de 0.132e (la deuxième plus grande est de 0.06e) et avec optimisation de 0.130e. La charge est bien délocalisée sur l'ensemble des molécules d'eau, ce qui est surprenant et caractéristique d'une erreur de "self-interaction".

Ces premiers résultats ne sont pas satisfaisants et il paraît raisonnable de vouloir imposer la charge sur le PAH. Présentée dans la partie 2.2.2.5.5 de ce manuscrit, la méthode C-DFTB [5, 305] permet d'introduire cette contrainte lors du cycle SCF. Cependant, il est nécessaire de

vérifier s'il est valable d'effectuer une telle approximation et de supposer que la charge + est portée par le PAH. Pour ce faire, le PI vertical a été comparé avec celui obtenu par la méthode MP2 et la base ANO [306] (le logiciel MOLCAS 7.8 [307, 308, 309] a été utilisé pour les calculs MP2) pour des systèmes pyr/(H₂O)_n, avec n allant de 1 à 6 molécules. Une configuration supplémentaire extraite du pyrène sur de la glace LDA a été également utilisée.

Les structures contenant 1 à 6 molécules d'eau ont été obtenues par une recherche d'optimisation globale du système neutre. La même méthode que pour les agrégats d'eau contenant du soufre [310] a été choisie, c'est-à-dire les simulations de dynamique moléculaire MDTP (*Molecular Dynamics Parallel Tempering*) suivie d'une étape d'optimisation locale. Cette méthode a été présentée dans la partie théorique 2.3.1.1.3. Les simulations MDPT avaient un pas de temps de 0.5 fs (afin d'éviter la dissociation des hydrogènes). 40 dynamiques avec des températures de 30 à 300K étaient menées en parallèle. Les échanges entre répliques voisines étaient effectués toutes les 100fs en prenant critère de Boltzmann pour la probabilité d'échange (voir équation 2.158). Pour le thermostat, les mêmes paramètres que pour l'étude des spectres de molécules d'eau adsorbées sur un coronène ont été repris ce qui permettait d'avoir une dynamique la moins perturbée possible tout en convergeant l'énergie au bout d'une certaine période. Nous utilisons alors un thermostat de Nose-Hoover avec une chaîne de 5 thermostats. La fréquence pour les thermostats était de 800 cm⁻¹. De plus, pour éviter la perte de molécule d'eau durant la dynamique (son évaporation), des murs rigides sont introduits en ajoutant le potentiel $V(r)$ suivant dans l'Hamiltonien du système :

- $V(r) = 0.008(r - r_0)^4$ si $r > r_0$ (Hartree).
- $V(r) = 0$ si $r < r_0$

La valeur de $r_0 = 8$ Å a été retenue pour les simulations.

Une fois les dynamiques des 40 températures effectuées, 5 trajectoires (avec pour températures 0, 99, 168, 238, 300 K) ont été sélectionnées et 65 configurations ont été extraites par dichotomie pour chaque trajectoire. Ensuite, toutes les structures qui ont été réoptimisées sont classées par énergie croissante et la plus stable est utilisée pour le calcul du PI en MP2 et C-DFTB. Dans la section 3.6.2 sont présentés les résultats du benchmark pour les agrégats stables de $C_{16}H_{10}(H_2O)_n$ (avec n = 1-6). Une fois notre approche C-DFTB validée, les résultats sur l'évo-

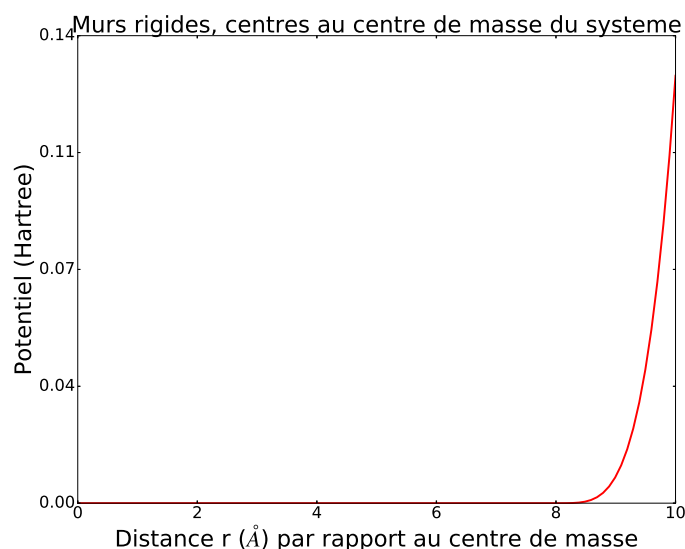


FIGURE 3.57 – Potentiel du mur rigide, centré au centre de masse.

lution du PI en fonction des structures de la glace et ainsi de son interaction PAH/glace seront exposés dans la section 3.6.3.

3.6.2 Pyrène en interaction avec des agrégats d'eau

Les géométries pour les agrégats $(C_{16}H_{10})(H_2O)_n$ ($n=1-6$) obtenues par MDPT et suivies par une optimisation sont reportées sur la figure 3.60. En utilisant ces géométries, les PIV ont été calculés en SCC-DFTB, C-DFTB et MP2 (base : ANO-L 3s2p1d (C) / 2s1p (H)). Les valeurs sont reportées sur la figure 3.60, les charges partielles sur le pyrène obtenues en SCC-DFTB (sans contrainte de charge sur le pyrène) sont également mentionnées. Le PIV du pyrène est de 7.41 eV en C-DFTB. Ainsi, que ce soit pour 1 à 6 molécules, ces dernières ont un effet plutôt faible sur le PI (+0.48 eV pour les résultats MP2 avec 3 molécules d'eau). De plus, si l'on compare les valeurs des PI entre les calculs MP2 et C-DFTB, l'écart est faible, allant de 0.01 (n=1) à 0.11 eV (n=5). En comparant les résultats SCC-DFTB par rapport au MP2, les différences sont plus grandes, allant de 0.01 eV (n=1) à 0.23 eV (n=5). La déviation par rapport au calcul MP2 augmente avec le nombre de molécules d'eau dans le système. La charge partielle du PAH en SCC-DFTB diminue en fonction du nombre de molécules d'eau, allant de 0.91 à 0.75. Ces erreurs imputées à l'effet de la self interaction sont d'autant plus importantes que la taille du

cluster est grande. En effet si l'on compare les PIV allant du dimère à l'hexamère d'eau à des calculs CASPT2 ([303]), on observe que les PIV sont de plus en plus petits quand n croît (Fig 3.58), alors que ce n'est pas le cas pour les résultats CASPT2. En utilisant les agrégats de [276], l'effet est encore magnifié et le PIV pour le décimère se retrouve même plus bas que la valeur du PI de l'eau. Nos résultats semblent suivre la courbe des PIA, ce qui ne devrait pas être le cas (voir fig 3.59). Cela indique bien que les agrégats d'eau chargés positivement sont mal décrits par la SCC-DFTB. Au vu de l'abaissement du PI avec le nombre de molécules d'eau, celui-ci se rapproche du PIV des PAH, ce qui explique ce transfert de charge positive du PAH vers les molécules d'eau. Donc à la fois le bon accord entre les PIV C-DFTB et MP2 des systèmes $\text{pyr}/(\text{H}_2\text{O})_n$ et le fait que le PIV des agrégats d'eau est mal décrit en SCC-DFTB légitiment l'utilisation d'une telle méthode.

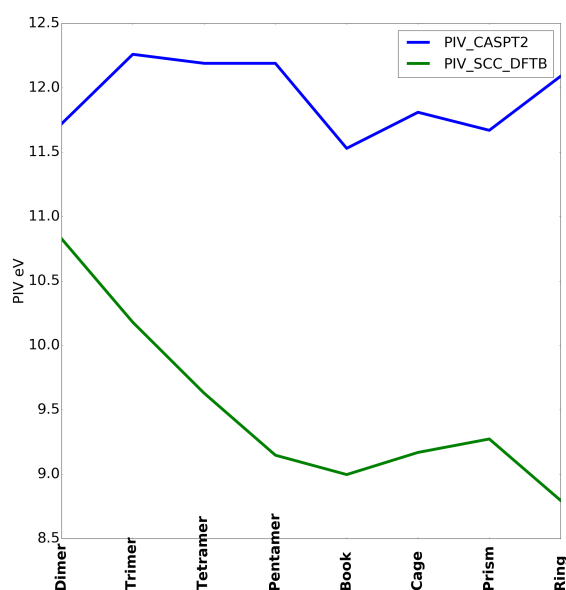


FIGURE 3.58 – Potentiel d'ionisation vertical pour des agrégats d'eau. La courbe bleue correspond au calcul CASPT2 extrait de la référence [303]. La courbe verte correspond aux calculs SCC-DFTB.

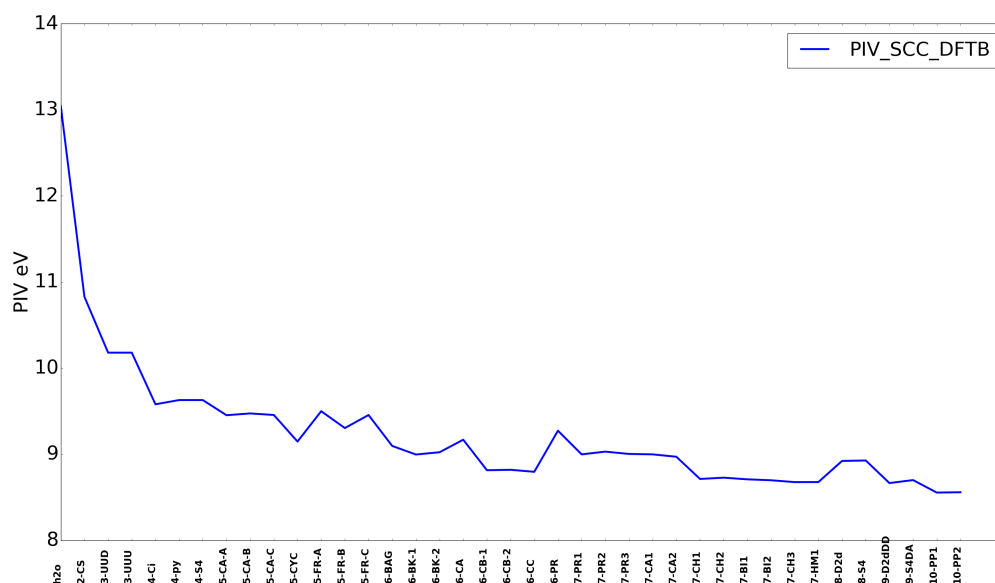


FIGURE 3.59 – Potentiel d'ionisation vertical pour des agrégats d'eau du dimère au décimère. Les calculs sont effectués au niveau SCC-DFTB. Les géométries sont extraites de [276].

Revenons à présent aux résultats présentés sur la figure 3.60. Pour valider notre approche, l'étude avec le calcul d'un agrégat extrait à partir du pyrène à la surface de la glace LDA a été menée (agrégat préalablement optimisé en SCC-DFTB avec une coque de molécules d'eau fixes comme précédemment expliqué). Les molécules d'eau de la première sphère de solvation du carbone sont conservées, ce qui correspond à 13 molécules d'eau. Les coordonnées ne sont pas optimisées à nouveau afin de garder la structure de la glace. **Dans ce cas, l'approche C-DFTB est d'autant plus justifiée : le PIV en SCC-DFTB est sous estimé de 0.40 eV et seulement de 0.04 eV en C-DFTB par rapport aux résultats MP2.** La charge partielle sur le PAH avec la SCC-DFTB est dans ce cas de 0.57. L'ensemble de ces résultats de validation justifient de nouveau l'utilisation de l'approche C-DFTB pour déterminer les PIV des systèmes PAH/glace.

De plus, la faible modification du PIV lorsque le PAH est en interaction avec les agrégats de molécules d'eau reportés provient des caractéristiques de ceux-ci. En effet comme indiqué précédemment, les PAH s'adsorbent sur les liaisons hydrogène pendantes des molécules d'eau à la surface. Cette configuration est défavorable pour le cation PAH : comme l'hydrogène porte une charge partielle positive, cela conduit à une interaction moins attractive entre les carbonés

et les hydrogènes que pour la configuration neutre (la charge négative des carbones s'approche de zéro). Ainsi, les configurations où les hydrogènes pendants des molécules d'eau sont en interactions avec les carbones du PAH verront le PIV du système augmenter (configuration avec $n=1,3,4,5$ par exemple.). La configuration avec $n=13$ n'a qu'une liaison pendante en interaction avec le pyrène, ce qui explique que le PIV soit proche de la valeur du PIV du PAH phase gazeuse.

Notons que les minima d'énergie pour les agrégats $\text{pyr}/(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-6$) cationiques ont également été étudiés. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.61. Ce sont des géométries où les oxygènes (ayant une charge ponctuelle négative) pointent vers les atomes d'hydrogène ou de carbone du pyrène. Ainsi, même en SCC-DFTB la charge positive reste sur le PAH afin d'avoir une interaction électrostatique plus forte. Ceci explique les moindres différences de PIA avec les méthodes SCC-DFTB et C-DFTB pour ces géométries. Le PIA pour ces configurations est plus faible que pour les géométries minimales neutres, mais dans ces situations les énergies d'interaction PAH/eau sont plus faibles. Finalement, le PI du pyrène est abaissé pour les agrégats qui auront moins de chance d'être échantillonnés lors d'une dynamique de système neutre. En effet, ils sont énergétiquement moins stables.

3.6.3 Structures et énergies d'interaction de PAH en interaction avec des glaces d'eau

Chaque système PAH/glace construit selon la procédure expliquée en 3.4.2 est optimisé en SCC-DFTB. Les géométries MD/FF et SCC-DFTB diffèrent peu. Ce qui confirme la robustesse de l'approche champ de force. Nous présentons les résultats pour trois types de glace : Ic, Ih et LDA et pour tous les PAH provenant des trajectoires MD/FF (benzène, naphthalène, anthracène, phénanthrène, pyrène, tétracène, coronène et ovalène). Dans la suite de ce manuscrit, nous présenterons tout particulièrement les résultats avec le pyrène. Une fois les optimisations réalisées, les énergies d'interaction du pyrène avec la glace (voir figure 3.62) ont été déterminées. Nous observons que lorsque la valeur de l'interaction est minimum (liaison la plus forte) avec la glace, il y a plus de liaisons pendantes en interaction avec le pyrène pour la glace Ic et Ih que pour la glace LDA. Ceci corrobore les différences d'énergies moyennes entre les surfaces amorphes

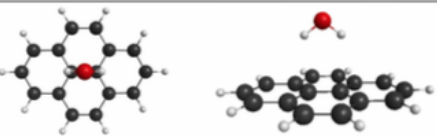
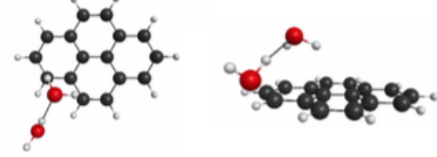
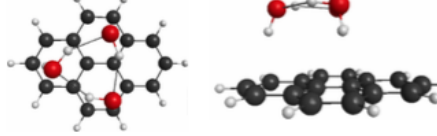
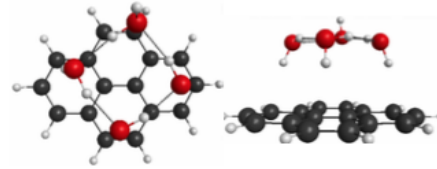
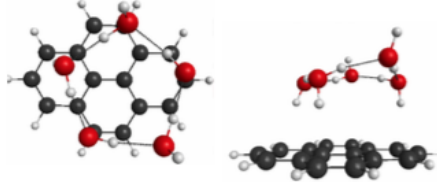
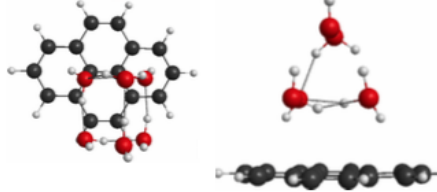
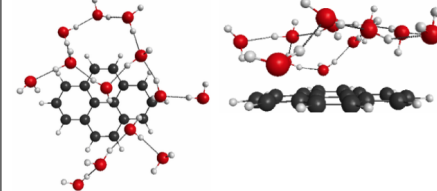
# H ₂ O	IP (eV) MP2 / C-DFTB/DFTB (DFTB partial charge on PAH)	DFTB optimized structures
1	7.62 / 7.63 / 7.61 (0.91)	
2	7.52 / 7.49 / 7.44 (0.90)	
3	7.91 / 7.86 / 7.77 (0.80)	
4	7.84 / 7.76 / 7.66 (0.77)	
5	7.80 / 7.69 / 7.57 (0.75)	
6	7.70 / 7.64 / 7.49 (0.76)	
13	7.54 / 7.50 / 7.14 (0.57)	

FIGURE 3.60 – Géométries DFTB des agrégats neutres eau-pyrène dans leurs minima d'énergie avec les PIV calculés en utilisant les méthodes MP2,C-DFTB et SCC-DFTB. La figure est extraire d'un article de Michoulier et al en préparation. Les nombres entre parenthèses correspondent aux valeurs de la charge sur le PAH en SCC-DFTB.

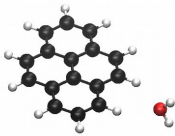
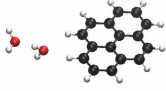
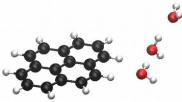
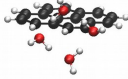
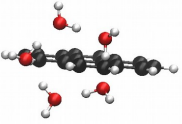
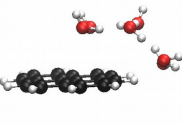
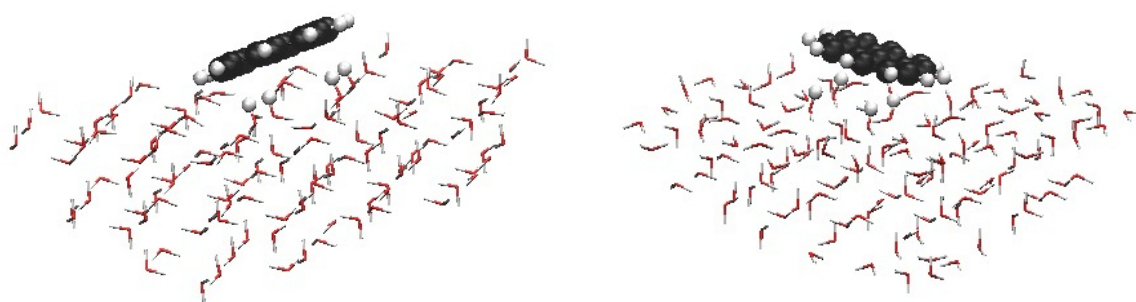
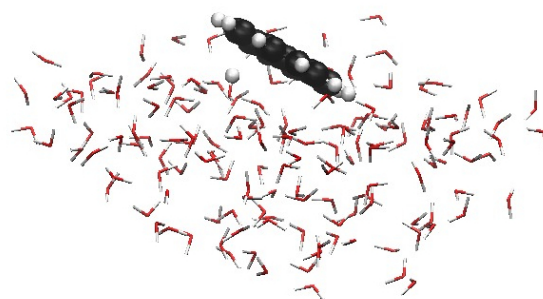
Pyrène		
Base ANO-L 3s2p1d / 2s1p / MP2		
#H2O	PIA(eV) C-DFTB/SCC-DFTB	DFTB structures optimisé
1	7,21/7,15 (0,99)	
2	7,19/7,10 (0,93)	
3	7,23/7,15 (0,93)	
4	7,19/7,14 (0,96)	
5	7,15/7,11 (0,95)	
6	7,19/7,14 (0,93)	

FIGURE 3.61 – Géométries C-DFTB des agrégats chargés eau-pyrène dans leurs minima d'énergie avec les PIV et PIA calculés en utilisant les méthodes C-DFTB et SCC-DFTB.

et cristallines, ainsi que les conclusions tirées pour les trajectoires MD/FF. Ce comportement est le même que pour les agrégats $\text{pyr}/(\text{H}_2\text{O})_n$. Il est attendu que le PI augmente pour les configurations PAH/glace ayant beaucoup de liaisons pendantes OH. Cependant, par la suite, nous montrerons que la corrélation n'est pas linéaire entre l'énergie d'interaction entre le PAH et la glace (notée $E_{\text{int}}(\text{PAH}/\text{glace})$) ainsi que le PIV. $E_{\text{int}}(\text{A}/\text{B})$ est alors définie comme l'énergie d'interaction entre le sous-système A et B. $E_{\text{int}}(\text{A} - \text{B}/\text{C})$ correspond à l'énergie d'interaction des atomes A de B avec le sous-système C. La dépendance entre les énergies d'interaction et le nombre de liaisons pendantes OH en interaction avec les PAH a été observée dans le cas du couple benzène-Ih dans l'étude [311] avec un niveau de calcul DFT/MM.



(a) $\text{Pyr}/\text{glace}=\text{Ic}$, $E_{\text{int}}(\text{PAH}/\text{glace})=-111 \text{ kJ/mol}$ (b) $\text{Pyr}/\text{glace}=\text{Ih}$, $E_{\text{int}}(\text{PAH}/\text{glace})=-111 \text{ kJ/mol}$



(c) $\text{Pyr}/\text{glace}=\text{LDA}$, $E_{\text{int}}(\text{PAH}/\text{glace})=-86 \text{ kJ/mol}$

FIGURE 3.62 – Géométries pyr/glace optimisé en SCC-DFTB lorsque $E_{\text{int}}(\text{pyr}/\text{glace})$ est minimum. Les liaisons pendantes O-H sont représentées par des boules blanches. Le rayon pour la sélection de l'hydrogène pendant en interaction avec le carbone était de $\text{dist-CH}=2.5\text{\AA}$.

Les moyennes des valeurs de $E_{\text{int}}(\text{PAH}/\text{glace})$ obtenues en SCC-DFTB sont comparées à celles obtenues en champ de force avec le potentiel GOCPAH (voir section 3.2 pour plus de détails). En comparaison aux calculs DFTB, le modèle SPAHQ semble a priori moins bon que le modèle

GOCPAH. D'où le choix de présenter uniquement la comparaison GOCPAH et SCC-DFTB. Les résultats sont reportés sur la figure 3.63. Les valeurs FF/GOCPAH ont été déterminées avec les mêmes géométries qu'en SCC-DFTB, mis à part le fait que la position du PAH a été modifiée pour minimiser l'énergie FF. En moyenne les valeurs sont similaires hormis le cas du benzène. Cela valide notre approche MD/FF pour générer les configurations à traiter par une approche structure électronique. De plus, si les énergies FF sont déterminées avec les systèmes périodiques complets, la comparaison avec les énergies SCC-DFTB est améliorée (voir tableau 3.9 pour les valeurs FF), la correspondance est la meilleure pour la glace LDA.

De plus, la valeur en SCC-DFTB de 42 kJ/mol pour $E_{\text{int}}(\text{benzène/LDA})$ est en excellent accord avec les différentes valeurs expérimentales obtenues en étudiant la désorption thermique du benzène préalablement déposé sur des échantillons de glace amorphe compacte. Le protocole de désorption thermique (**TPD** pour "temperature programmed desorption") permet indirectement de déterminer E_{int} entre la molécule désorbée et le substrat.

Cependant, l'énergie d'interaction du benzène adsorbé à la surface de glace amorphe compacte est difficile à mesurer pour différentes raisons. La principale limitation provient de l'aggrégation des molécules de benzène qui forment des îlots à la surface de la glace. Il est ainsi difficile de différencier les processus de désorption des couples benzène/glace et benzène/îlots benzène et ce, même si le benzène a été déposé en monocouche [312]. Néanmoins, des études expérimentales ont abordé ce problème en extrapolant les courbes TPD pour obtenir $E_{\text{int}}(\text{ben/glace})$ soit par une approche "Redhead" (39 kJ mol⁻¹ [313]), soit par une formulation Polanyi-Wigner (41 ± 0.5 kJ mol [312]). Des travaux plus récents de TPD prochainement publiés par J.Stubbing et al donnent une valeur de 40.6 kJ mol⁻¹. Les différents travaux expérimentaux donnent des résultats proches de notre valeur moyenne (arithmétique) d'une seule molécule de benzène adsorbé sur de la glace LDA obtenue en approche MD/FF et SCC-DFTB..

Comme effectué en FF, nous avons obtenu en SCC-DFTB une dépendance linéaire entre $E_{\text{int}}(\text{PAH/glace})$ et le nombre de carbones et d'hydrogènes du PAH (voir figure 3.64).

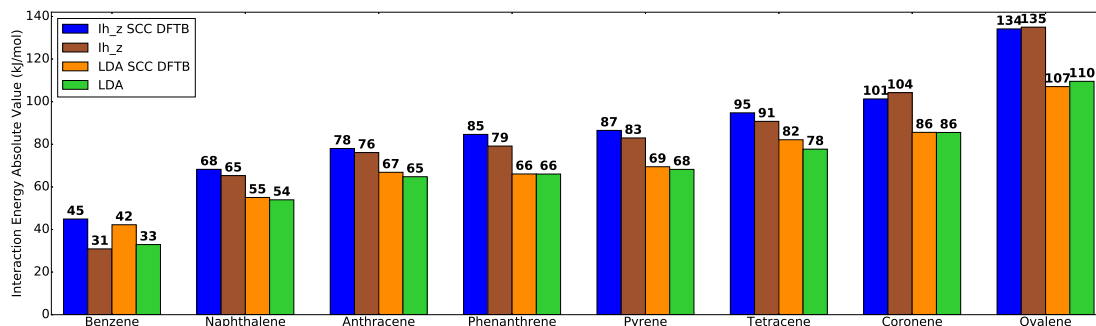


FIGURE 3.63 – Énergies d'interaction PAH/glace : comparaison entre les valeurs obtenues en SCC-DFTB et les résultats FF/GOCPAH pour les mêmes systèmes finis. Les géométries sont tout de même optimisées en SCC-DFTB (en utilisant la procédure détaillée dans la partie 3.4.2 sur la construction des systèmes finis) et FF (seule la position du PAH est optimisée).

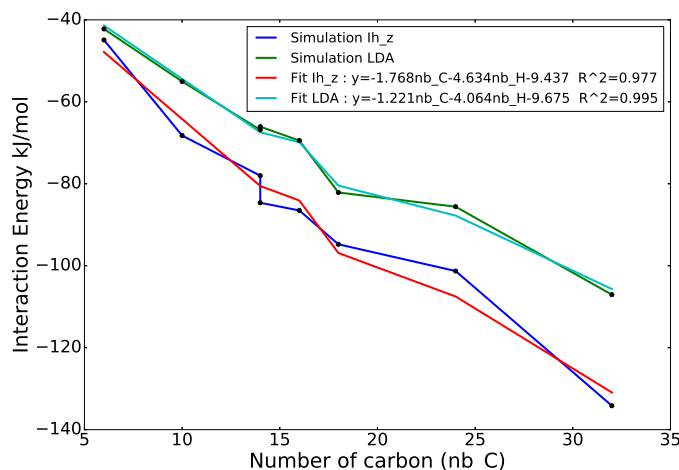


FIGURE 3.64 – Dépendance linéaire de $E_{\text{int}}(\text{PAH/glace})$ en SCC-DFTB en fonction du nombre de carbones pour les glaces Ih (courbe rouge : résultats de l'interpolation, courbe bleu SCC-DFTB), LDA (courbe verte résultats de l'interpolation, courbe bleu turquoise SCC-DFTB).

3.6.4 Influence de la glace sur le PI du PAH

Avec l'approche expliquée précédemment, nous nous limiterons à présenter dans cette section les résultats pour les systèmes pyr/glace. Nous avons déterminé les PIV des systèmes PAH/glace optimisés en SCC-DFTB (voir la section 3.6.2) pour les PAH allant du benzène à l'ovalène, et les glaces Ih, Ic et LDA.

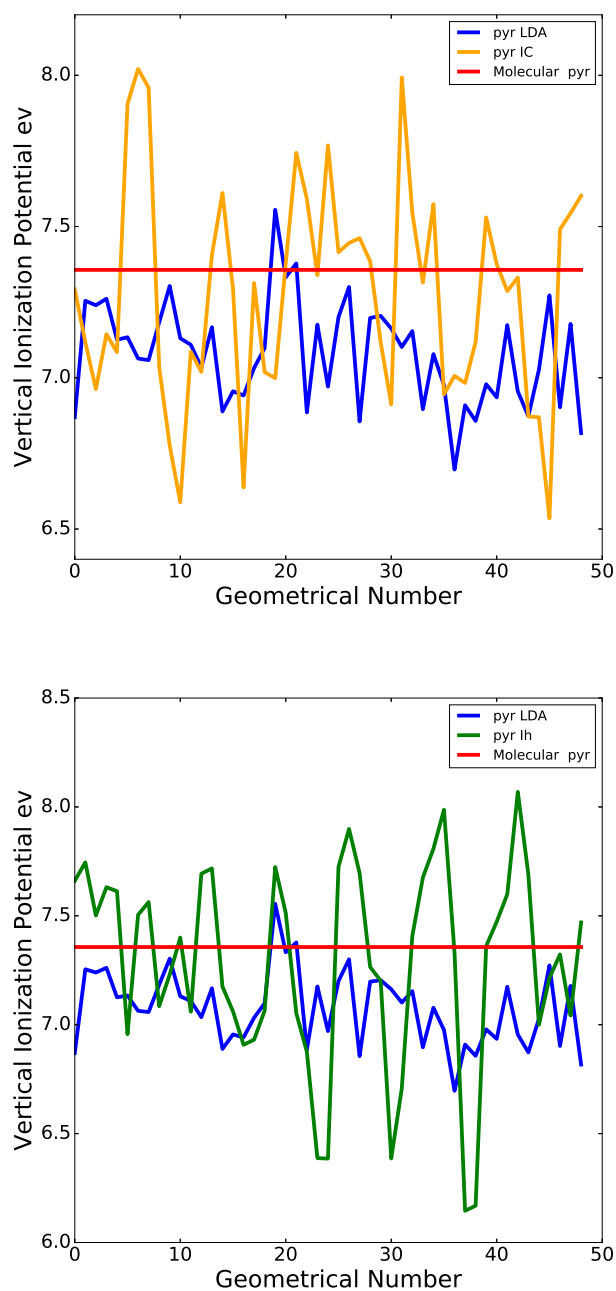


FIGURE 3.65 – PIV, C-DFTB pour le pyrène adsorbé sur de la glace LDA, Ih et Ic.

Les PIV pour les 49 configurations sont indiqués sur la figure 3.65. Nous constatons que le PIV du pyrène n'est pas fortement diminué par la glace : pour la configuration avec la glace Ih où le PIV est minimum, celui-ci se trouve abaissé de 1.2 eV (avec $E_{\text{int}}(\text{pyr/Ih}) = -56.5 \text{ kJ/mol}$), sur la surface Ic, la diminution la plus importante du PIV est de 0.82 eV (avec $E_{\text{int}}(\text{pyr/Ic}) = -74.7 \text{ kJ/mol}$) et pour la LDA de 0.66 eV (avec $E_{\text{int}}(\text{pyr/LDA}) = -64.9 \text{ kJ/mol}$). Les oscillations des valeurs du PIV en fonction de la configuration sont plus grandes entre les sites des glaces cristallines que pour la LDA, qui a un comportement plus moyen. Les SEPI calculées en FF et représentées sur les figures 3.38 avaient déjà dégagé cette tendance au niveau de l'énergie d'interaction. Nous avons représenté sur la figure 3.66 les géométries du pyrène lorsque le PIV est maximal ou minimal : il y a bien corrélation entre le nombre de liaisons pendantes et l'augmentation du PIV. Une augmentation du PIV correspond bien à une augmentation du nombre de liaisons pendantes OH. Ceci va dans le sens des explications pour les agrégats de $\text{pyr}/(\text{H}_2\text{O})_n$. En effet, l'interaction des hydrogènes des molécules d'eau avec les carbones du PAH stabilise le système neutre. Par contre, l'interaction des oxygènes avec le PAH tend à stabiliser le cation (plus importante lorsque le PAH est incliné à la surface et où le nombre de liaisons pendantes OH est faibles).

3.6.5 Corrélation entre PIV et interaction PAH/glace

Il a été établi dans la sous-section précédente, une corrélation entre le nombre de liaisons pendantes OH en interaction avec le PAH et les PIV des systèmes. L'étude de la corrélation entre la structure de la surface de glace et la variation du PIV du système a été approfondie en investiguant la corrélation entre $E_{\text{int}}(\text{PAH/glace})$ et les PIV. Dans ce cas le coefficient de corrélation linéaire est inférieur à 0.5. En utilisant les champs de forces pour déterminer les interactions par paires d'atomes (ce qui n'est pas possible en DFTB), il est possible de décomposer $E_{\text{int}}(\text{PAH/glace})$ comme suit :

$$E_{\text{int}}(\text{PAH/glace}) = E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O/C} - \text{PAH}) + E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O/H} - \text{PAH}) \quad (3.5)$$

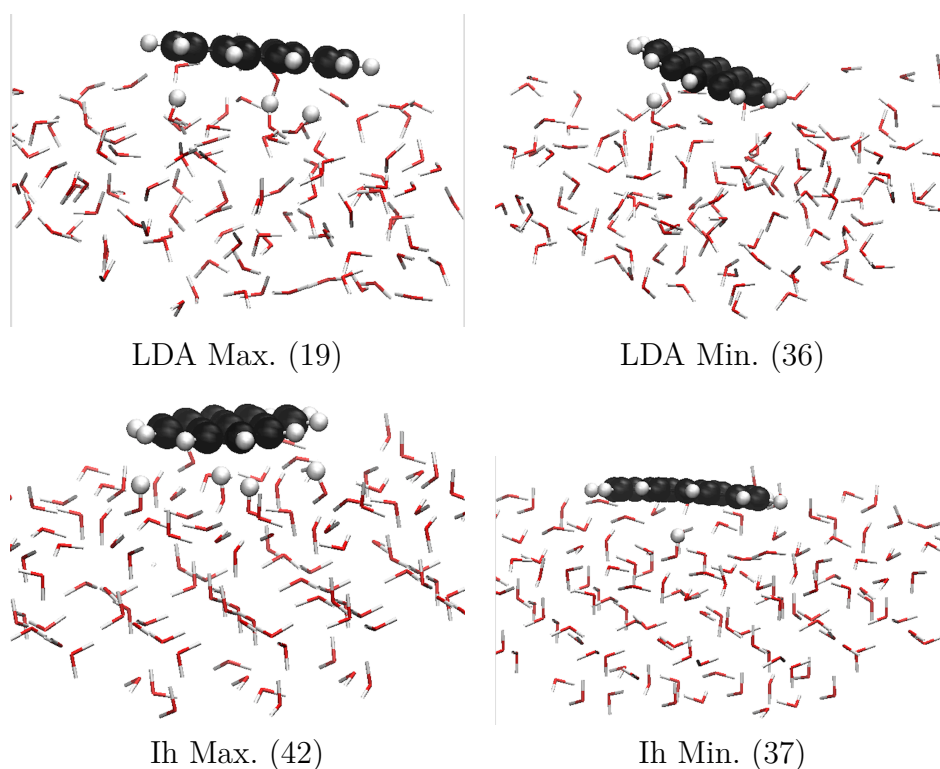


FIGURE 3.66 – Géométries correspondant au maximum et minimum du PI du pyrène adsorbé sur la glace LDA et hexagonale. L'hydrogène de la liaison pendante en interaction avec le PAH est représenté par une boule blanche. Le nombre indiquant la configuration est donné entre parenthèses.

Où $E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{C} - \text{PAH})$ et $E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{H} - \text{PAH})$ correspondent respectivement à l'interaction des carbones du PAH et des hydrogènes du PAH avec toutes les molécules d'eau du système. Ajoutons que les géométries sont celles obtenues en SCC-DFTB et ainsi les agrégats ont été utilisés pour le calcul en champ de force des énergies d'interaction $E_{\text{int}}(\text{PAH}/\text{glace})$. Il y alors une très bonne corrélation entre le PIV, $E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{C} - \text{PAH})$ et $E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{H} - \text{PAH})$. En effet, si l'on extrapole une loi affine (voir l'équation 3.6) avec les deux interactions définies avant, plus une constante les résultats obtenus avec le potentiel SPAHQ donnent une bonne superposition des PIV du pyrène/glace et $\text{pyr}/(\text{H}_2\text{O})_n$, avec $a = 7.505 \text{ eV.mol/kJ}$, $b = 6.578.10^{-3} \text{ eV.mol/kJ}$ et $c = 1.578.10^{-3} \text{ eV}$.

$$PIV = a + b \times (E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{H} - \text{PAH})) + c \times (E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{C} - \text{PAH})) \quad (3.6)$$

De plus, la constante a (7.505 eV) est proche du PIV SCC-DFTB (pyrène phase gazeuse) qui est de 7.410 eV. Dans le tableau 3.21 sont reportées les différentes décompositions avec les 4 configurations où le PIV est soit augmenté ou soit abaissé pour le couple $\text{pyr}/(\text{Ih}$ ou LDA). Au vu de la loi linéaire, la sensibilité avec l'interaction des hydrogènes du PAH est plus importante. De plus, lorsque le nombre d'hydrogènes libres est important, la valeur de $E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{C} - \text{PAH})$ est fortement négative. À l'inverse lorsque le PIV est le plus bas, l'interaction $E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{C} - \text{PAH})$ est positive. Les deux contributions $E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{C} - \text{PAH})$ et $E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{H} - \text{PAH})$ sont nécessaires pour correctement prédire le comportement du PIV en fonction de l'environnement. Il y a plus d'écart avec la loi d'extrapolation pour le couple pyr/LDA que pour les couples pyr/IH et pyr/IC .

Tableau 3.21 – Décomposition énergétique pour les configurations (Pyrène/LDA) ayant les PIV les plus hauts et les plus bas en FF avec le modèle SPAHQ. La corrélation avec le modèle SPAHQ était légèrement meilleure qu'avec le modèle GOCPAHQ. Ces configurations correspondent aux géométries de 3.66.

Configuration	$E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{C} - \text{PAH})$ (kJ/mol)	$E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{H} - \text{PAH})$ (kJ/mol)	PIV Fit (eV)	PIV C-DFTB (eV)
Ih conf 42	-231.3	126.5	8.0	8.1
Ih conf 37	169.8	-228.7	6.3	6.1
LDA conf 19	-51.5	-41.2	7.2	7.6
LDA conf 36	68.5	-131.2	6.8	6.7

Dans cette partie, nous avons montré qu'il existe un lien entre le nombre de liaisons pendantes OH et la variation du PIV des PAH. En rapport avec ceci, une très bonne corrélation entre $E_{\text{int}}(\text{PAH}/\text{glace})$, $E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{C} - \text{PAH})$ et $E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{H} - \text{PAH})$ a été déterminée. Une si bonne corrélation existe avec les PIV alors que pour cette interprétation les interactions sont calculées à l'aide d'un champ de force. Il est attendu une meilleure corrélation avec la glace amorphe (voir points dispersés sur les courbes 3.67) si le champ de force utilisé est polarisable. De plus, a, b et c sont différents dans les lois de corrélation si le potentiel du PAH est le GOCPAH ($a = 7.553 \text{ eV}$, $b = 8.192 \cdot 10^{-3} \text{ eV.mol/kJ}$ et $c = 2.46 \cdot 10^{-3} \text{ eV.mol/kJ}$).

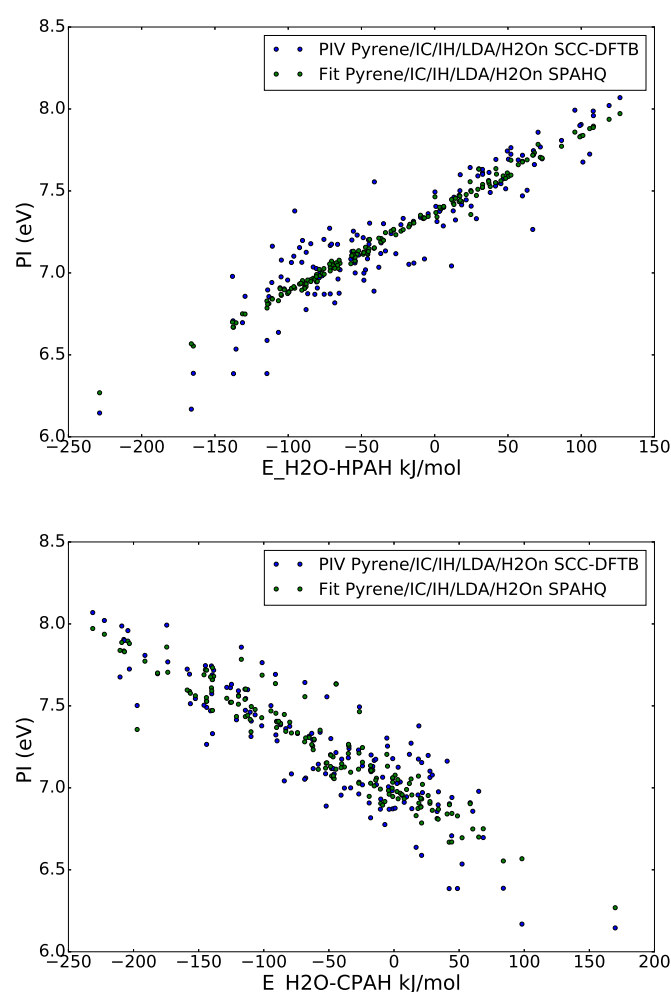


FIGURE 3.67 – Interpolation linéaire avec la loi 3.6 entre le PIV pour les systèmes pyrène-glace et pyr/(H₂O)_n.

La variation des PIV due à la glace calculée dans ce travail ne semble pas pouvoir expliquer les résultats expérimentaux mentionnés dans l'introduction de cette section sur le quatérrylène

[314]. En effet, l'énergie nécessaire pour ioniser le quatérnylène serait plus faible de 2.11 eV dans la glace amorphe qu'en phase gazeuse. Dans notre étude, pour le plus grand PAH, l'ovalène, l'abaissement maximal du PIV est de 0.7 eV seulement.

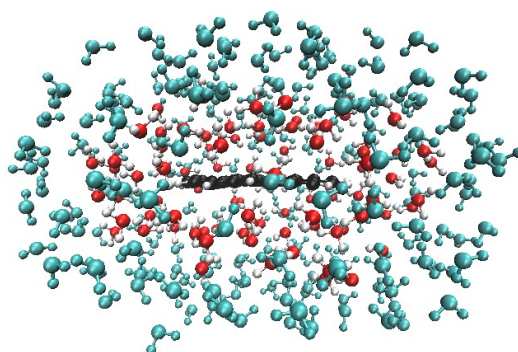
Ces différences peuvent provenir du fait que nos systèmes PAH/glace modélisés sont trop éloignés des expérimentaux. Nous n'avons considéré qu'une interface dans nos simulations alors que pour les expériences les PAH sont inclus dans la glace. Des calculs supplémentaires ont été effectués avec de nouveau les structures issues de dynamique MD/FF de PAH solvato (les configurations sont reprises de trajectoires NPT aux conditions atmosphériques). Les géométries ont été construites et optimisées (en SCC-DFTB) comme précédemment 3.4.2 afin d'obtenir des systèmes de tailles finies. Pour chaque PAH, nous avons pris deux configurations solvatées où $E_{\text{int}}(\text{PAH}/\text{eau liquide})$ est minimale ou maximale. Sur la figure, 3.68 sont représentées les figures de l'ovalène solvato (pour deux configurations correspondant à l'interaction forte nommée **configuration 1** et faible nommée **configuration 2** entre le PAH et l'eau environnante) avec les configurations extraites pour les calculs SCC-DFTB.

Dans le tableau 3.22 sont résumés tous les résultats pour les PAH solvatés avec deux configurations 1 et 2. Quel que soit le PAH, le PIV varie peu. Ainsi, même solvato pour deux configurations extrêmes, nos simulations ne reproduisent pas l'abaissement de 2 eV comme observé expérimentalement.

Tableau 3.22 – PIV et $E_{\text{int}}(\text{PAH}/\text{eau})$ pour les PAH solvatés par de l'eau. Les calculs sont effectués au niveau SCC-DFTB pour l'interaction et C-DFTB pour le PIV. Les géométries neutres ont été optimisées en SCC-DFTB.

PAH Configurations	$E_{\text{int}}(\text{PAH}/\text{eau})$ conf 1 (kJ/mol)	$E_{\text{int}}(\text{PAH}/\text{eau})$ conf 2 (kJ/mol)	PIV conf 1 (eV)	PIV conf 2 eV	PIV PAH seul
Ben	-62.15	-94.36	8.72	9.17	9.46
Nap	-80.39	-111.71	7.60	7.90	8.19
Ant	-128.11	-164.63	6.89	7.14	7.41
Phe	-119.87	-188.86	7.15	8.14	7.83
Pyr	-152.25	-163.24	7.03	7.30	7.41
Tet	-156.86	-216.05	6.62	6.72	6.88
Cor	-168.88	-234.13	6.88	7.34	7.22
Ova	-213.40	-295.87	6.38	6.45	6.63

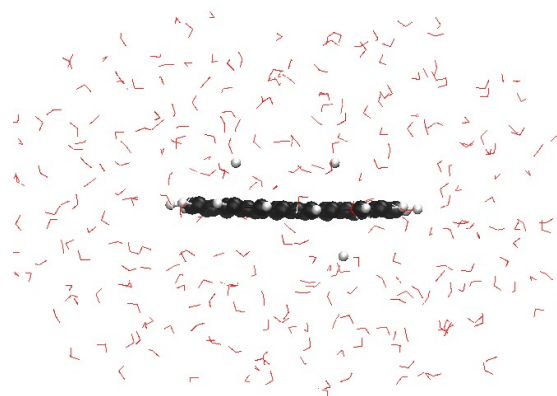
Notons que les abaissments des PIV des PAH déterminés théoriquement dans l'article de Woon et Park [315] sont a priori trop importants, allant de 2.1 eV pour le benzène à 1.5 eV pour le



(a) Exemple d'ovalène solvaté. Les molécules en bleu sont fixes, les autres sont mobiles lors de l'optimisation.



(b) Configuration 2 de l'ovalène pour laquelle l'énergie d'interaction est de -295 kJ/mol. Le PIV est de 6.45 eV.



(c) Configuration 1 de l'ovalène pour laquelle l'énergie d'interaction est de -213 kJ/mol. Le PIV est de 6.38 eV.

FIGURE 3.68 – Géométries d'ovalène solvatées. Les hydrogènes pendants de l'eau en interaction avec le carbone sont représentés par des boules blanches.

pyrène. Ceci est sûrement dû au fait que modéliser implicitement l'eau par un PCM (polarizable continuum model) n'est pas approprié pour le calcul des PI.

Cependant, comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de cette section, la formation des PAH⁺ serait plus vraisemblablement due à l'affinité électronique de la glace (~ 2 eV selon Gudipati et Allamandola [301]). Par contre, le devenir de l'électron éjecté n'est pas complètement compris et ce dernier pourrait se recombiner avec les molécules d'eau ou les radicaux environnants. Les cations PAH formés seraient stables et ne réagiraient qu'une fois que les échantillons de PAH/glace amorphe ont subi une transition de phase vers un système cristallin et se déroulant à 120K [301]. Le mécanisme de perte d'électron (ou d'un radical H) par le PAH passerait par un état excité électroniquement comme proposé dans la référence [148]. Ce processus proposé est validé avec des géométries ayant un faible nombre de molécules d'eau et donnant une interaction faible entre le PAH et les molécules d'eau. À l'aide des configurations à disposition, des calculs portant sur des états excités électroniquement sont en cours avec la méthode CASPT2 pour le benzène et le pyrène dans des configurations où le PIV est soit augmenté, soit diminué. Ce travail est effectué en étroite collaboration avec Nadia Ben-Amor, chargée de recherche au LCPQ. Des résultats préliminaires et encourageants sont exposés dans la section suivante 3.7.

3.7 États excités à transfert de charge (CT)

3.7.1 Contexte

Réactivité des PAH en matrice d'argon

En irradiant avec une lampe à mercure (l'énergie de chaque photon est inférieure à 5.27 eV) des échantillons coronene/(H₂O) en matrice d'argon, Guennoun et al [141] ont observé la formation de photoproduits alors que l'énergie des photons est bien en dessous des potentiels d'ionisation du coronène ou de l'eau et que le nombre de molécules d'eau en interaction avec le PAH soit faible. Or, dans des études antérieures, Gudipati et Allamandola [146, 301] avaient observé

la création du cation PAH. En supposant que la réactivité passe par la formation du cation PAH^+ , est-il possible de former un cation avec seulement quelques molécules d'eau et une irradiation avec une énergie inférieure au PI du PAH? Pour répondre à cette question, des calculs théoriques d'états excités de système coronène/ $(\text{H}_2\text{O})_n$ (n de 0 à 3 molécules d'eau) présentés par Jouvét et al [148] avec la méthode RI-CC2 ont montré qu'il existe un état de transfert de charge (CT) du coronène vers les molécules d'eau avec une énergie de 5.09 eV au-dessus de l'état fondamental, pour une configuration avec n égale à 1. La représentation de cette l'orbitale moléculaire de l'état CT figure sur l'image 3.69. L'énergie de la lampe au mercure pourrait ainsi promouvoir ce transfert d'électron vers les molécules d'eau.

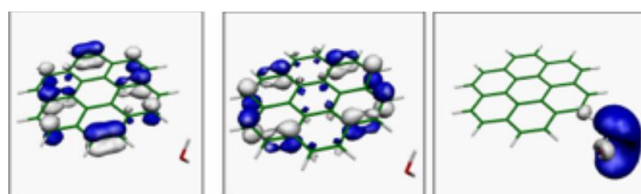
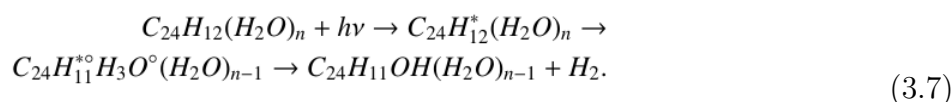


FIGURE 3.69 – Représentation d'orbitales moléculaires pour la géométrie $\text{C}_{24}\text{H}_{12} : (\text{H}_2\text{O})$, à gauche dans l'état π , au milieu $\pi \rightarrow \pi^*$ et à droite $\pi \rightarrow \sigma^*$ (correspond à l'état CT, nous avons gardé la dénomination des auteurs). L'orbitale $\pi \rightarrow \pi^*$ représenté est la plus basse parmi les $\pi \rightarrow \pi^*$. Par contre l'orbitale $\pi \rightarrow \sigma^*$ est quant à elle la plus haute en énergie parmi les $\pi \rightarrow \sigma^*$. Les calculs sont au niveau RI-CC2. La figure est extraite de la référence [148]

Il faut souligner que les géométries étudiées dans l'article de Jouvét et al [148] se rapprochent des géométries stables trouvées théoriquement dans l'étude SCC-DFTB/FF [299], où l'hydrogène du coronène est en interaction dans son plan avec l'oxygène d'une molécule d'eau. Cette géométrie stabiliserait l'état CT et ce dernier formerait ainsi un couple $\text{PAH}^+/\text{H}_2\text{O}^-$ permettant au PAH de réagir (supposition). Dans les expériences présentées par Gudipati et Allamandola [146], le cation PAH du quaterrylène ($\text{C}_{40}\text{H}_{20}$) (ionisé sûrement suite au processus de CT possible grâce à la présence de la glace) est observé, mais nos collaborateurs n'ont pas d'observation directe appuyant la génération d'un cation comme intermédiaire réactionnel conduisant à l'oxydation des PAH. Ainsi, un processus de perte d'hydrogène du PAH suite à l'excitation d'un état est

aussi proposé [148] et ce processus impliquerait une réaction radicalaire :



Il reste à savoir si l'état CT peut conduire à cette perte d'hydrogène. Si, non, il est nécessaire de rechercher l'état excité conduisant à ce mécanisme radicalaire. Ces résultats sont des éléments de réponses visant à rationaliser la "facilité" à créer des cations PAH dans de la glace, mais demeurent sujets à caution.

Réactivité des PAH dans la glace

Nos collaborateurs ont déjà apporté la preuve de l'oxydation des PAH [141, 138] dans une matrice d'argon en présence de molécules d'eau, en glace poreuse, compacte et cristalline. Plus récemment Noble et Mascetti (communication personnelle) ont suivi la formation des photoproduits avec le temps (cf figure 3.70). Comme observé, l'oxydation des PAH diminue avec l'augmentation de la compacité. La glace cristalline permet une faible production de photoproduits avec le coronène. Pour le pyrène, seule la glace poreuse ne permet qu'une oxydation significative de celui-ci. Il est donc possible d'oxyder les PAH dans de la glace d'eau. Pourtant, les résultats issus de dynamique moléculaire indiquent que les sites d'adsorption les plus stables privilégient les interactions entre l'hydrogène pendant des molécules d'eau et les carbones du PAH. Ainsi, ce type d'interaction ne correspond pas aux configurations utilisées dans l'étude sur le transfert d'électron précédemment présenté ([148]). Si la réactivité passe bien par un état excité CT, est-il possible que cet état existe malgré l'interaction avec les hydrogènes pendants ?

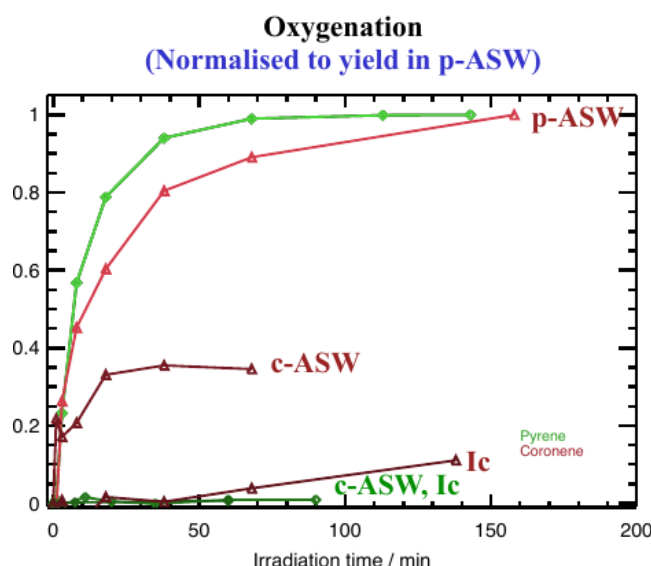


FIGURE 3.70 – Suivi de la production des photoproduits résultant de l’irradiation des échantillons de pyrènes et coronènes inclus dans différentes glaces d’eau. Les courbes sont normalisées par rapport à la production avec la glace ASW poreuse. Les légendes p-ASW, c-ASW et Ic désignent respectivement la glace amorphe poreuse, compacte puis la glace cubique. La figure est transmise par J. Noble et J. Macetti.

3.7.2 Résultats préliminaires

Le PAH réagit différemment suivant s’il est dans une glace amorphe poreuse, compacte ou cristalline. Il est donc important de comprendre la raison de cette différence. Comme il est possible que la réactivité soit déclenchée par un état CT, nous avons décidé de déterminer les états excités de systèmes PAH/glace. Ceux-ci sont effectués par Nadia Ben-Amor du LCPQ avec une approche multiréférence CASPT2 et des calculs TD-DFT qui seront menés sur des systèmes de plus grande taille et sont en cours de validation.

Les calculs étant coûteux en mémoire et en temps, le nombre de configurations géométriques différentes étudiable est limité. Ainsi, nous nous sommes appuyés sur les résultats des PIV des systèmes PAH/glace pour choisir les géométries d’étude. Nous avons sélectionné le système benzène/Ih, le benzène pour son faible nombre d’atomes et la glace Ih, car elle présente les plus grandes oscillations des PIV entre les différents sites d’adsorption. Nous avons pris une géométrie augmentant le plus le PIV (les hydrogènes du PAH sont en interaction avec un dangling-OH) et une autre le diminuant (les hydrogènes du PAH sont en interaction avec un

oxygène d'une molécule d'eau). Nous avons restreint le nombre de molécules d'eau par rapport à la configuration utilisée en SCC-DFTB, car la taille du système pouvant être étudié avec des approches fonction d'onde multiréférence est limitée.

Le choix des orbitales actives du CAS, ainsi que le nombre de racines demandées influencent les résultats et font l'objet d'une attention particulière. L'espace actif retenu comprend 6 électrons dans 7 orbitales (6 orbitales π et une orbitale sur une molécule d'eau). La base ANO-L (4s3p2d1f) est utilisée pour les atomes d'oxygène et de carbone. Les hydrogènes quant à eux ont une base ANO-L(3s2p1d). Certaines données préliminaires sont reportées dans le tableau 3.23 et indiquent que l'énergie pour promouvoir l'état excité CT suit la même évolution que le PIV. Lorsque celui-ci augmente, le niveau de l'état CT augmente et inversement en ce qui concerne la diminution. Le nombre de molécules d'eau pris en compte amplifie ce phénomène.

CASPT2	conf A (H ₂ O) ₆	conf A (H ₂ O) ₁₂	conf B (H ₂ O) ₅	conf B (H ₂ O) ₁₄
$\pi \rightarrow \pi^*$	5.00	5.01	5.00	5.02
$\pi \rightarrow \pi^*$	7.36	6.90	7.20	7.10
$\pi \rightarrow \text{CT}$	6.81	6.98	6.61	6.55
PIV C-DFTB (eV)	9.48	9.60	9.48	8.96

Tableau 3.23 – Énergies relatives à l'état fondamental des trois premiers états excités (en eV) déterminés en en CASPT2 pour deux configurations du système benzène/Ih en faisant varier le nombre de molécules d'eau. Les PIV en C-DFTB pour les configurations A et B avec toutes les molécules d'eau sont respectivement de 9.94 et 8.11 eV.

Nous avons représenté les orbitales moléculaires de l'électron promu dans l'état excité CT sur la figure 3.71. Nous observons que le nombre de molécules influence la forme de l'orbitale électronique, il paraît nécessaire de prendre au minimum 12 molécules d'eau. La comparaison entre les configurations A et B ayant le plus de molécules d'eau est remarquable. Nous observons que l'électron est capté par les molécules d'eau pour la configuration B et ne l'est pas pour la configuration A. Ceci nous permet de confirmer que lorsque le PIV diminue, le niveau de l'état CT diminue lorsque l'électron est transféré aux molécules d'eau (6.55 contre 6.98 eV). Nous devons confirmer cette tendance en augmentant le nombre de molécules d'eau.

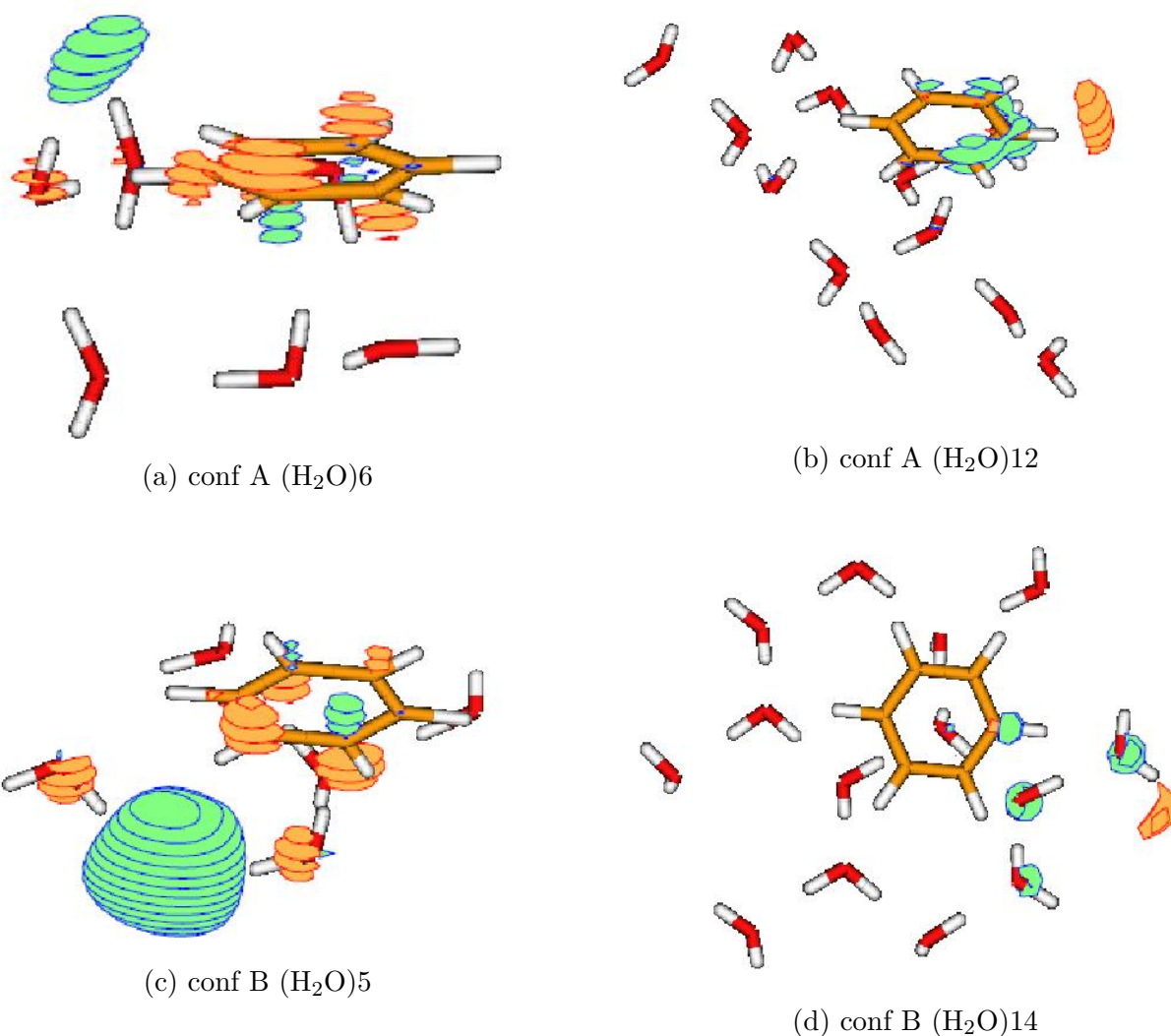


FIGURE 3.71 – Représentation de l'orbitale moléculaire occupée par l'électron promu dans l'état CT pour les configurations impliquant une élévation (conf A) et un abaissement (conf B) du PIV du système.

Enfin, une autre perspective de ce travail est de tester l'hypothèse de réactivité passant par des intermédiaires radicalaires (équation 3.7). Pour cela, il serait intéressant de déterminer la nature des états excités selon une coordonnée de réaction correspondant à l'élongation de la liaison C-H. Ceci nous permettra de vérifier si, en excitant l'état CT, le PAH peut perdre un hydrogène radicalaire et dans quelles conditions cela est-il possible? Que la réaction du PAH passe par un cation PAH^+ ou par un transfert du radical H, les résultats préliminaires présentés ci-avant, nous permettent de formuler les hypothèses suivantes que nous devons vérifier :

- L'énergie de l'état CT est corrélée à l'évolution du PIV du système.
- Si le PIV diminue, la densité électronique de l'état CT est délocalisée sur les molécules

d'eau.

- Même si le PAH est en interaction π avec un dangling-OH, il est possible que l'état CT ait sa densité électronique sur les molécules d'eau si les hydrogènes du PAH sont en interaction avec un ou des oxygènes de molécules d'eau. À l'inverse, si les hydrogènes du PAH sont en interaction avec les hydrogènes d'autres molécules d'eau, l'électron de l'état CT ne sera pas délocalisé sur les molécules d'eau.

Chapitre 4

Conclusions et perspectives

4.1 Résumé des travaux

Adsorption de PAH à la surface d'échantillons de glace

- Nos premiers travaux ont porté sur la construction de champs de force pour décrire les PAH. Nous avons repris des paramètres standards de van der Waals et nous nous sommes concentrés sur la méthode à mettre en œuvre pour déterminer les charges de nos modèles. Nous avons ainsi établi deux méthodologies robustes qui permettent de représenter la densité électronique. Le premier modèle (GOCPAH) utilise, en plus des charges atomiques, des sites hors plan qui permettent de réduire l'erreur sur la surface d'énergie potentielle électrostatique (MEPS). Ce dernier donne parmi tous les modèles testés les meilleures énergies d'interaction des dimères naphthalène/ H_2O et benzène/ H_2O . La deuxième méthode (SPAHQ) minimise aussi l'erreur sur la reproduction de la MEPS, mais sans recourir à des charges hors plan. La MEPS de référence pour la méthode (SPAHQ) utilise les densités électroniques des PAH solvatés par un PCM. Les énergies libres de solvation (FEH) sont reproduites fidèlement si ces charges sont en plus contraintes de sorte à reproduire le quadrupôle du PAH solvato (modèle SPAHQ). Cette méthodologie rigoureuse peut s'appliquer à toute autre espèce et le choix du modèle, solvato ou non, dépendra du

système ou processus à modéliser. L'interaction naphtalène/naphtalène pour différentes géométries a été également étudiée. Il a aussi été mis en lumière que les charges corrigées par un coefficient multiplicateur (contrairement à nos modèles) pour reproduire l'énergie de solvation du PAH en phase liquide dégradent les interactions naphtalène/naphtalène (voir annexe A). Il est donc préférable d'introduire la matrice quadrupôle dans la fonction à minimiser lors de la détermination des charges afin de remédier à ce problème. Pour résumer, notre méthode est moins coûteuse en temps de calcul et permet d'avoir une bonne représentation de la surface de potentiel électrostatique des PAH.

- Les PAH ont ensuite été adsorbés sur les différents échantillons de glace Ic, Ih, LDA et HDA au moyen de trajectoires MD/FF. La glace cristalline sur son plan basal offre pour tous les PAH une interaction plus forte que les glaces amorphes. Il est également remarquable que les énergies d'adsorption obtenues par le modèle GOCAPH soient très proches des valeurs SCC-DFTB. Des cartes d'énergie potentielle d'interaction (SEPI) PAH/glace ont été calculées ont permis de mettre en évidence une corrélation entre sites d'adsorption, énergie d'interaction et liaisons hydrogène pendantes (*dangling bonds*).

Spectres IR des systèmes PAH/glace d'eau

Les trajectoires MD/FF, ont permis d'explorer l'espace des configurations des systèmes PAH/glace et générer des configurations pour des calculs de structures électroniques en SCC-DFTB. La taille des systèmes a du être réduite par rapport aux simulations MD/FF en laissant mobiles une cinquantaine de molécules d'eau autour du PAH et 80 à être fixes, ce qui constitue un système relativement gros pour ce niveau de calcul. Nous avons alors élaboré et mis en oeuvre le protocole suivant :

- Nous avons validé l'approximation harmonique pour la détermination des spectres vibrationnels en comparant le spectre IR issu d'une dynamique Born-Oppenheimer à 10 K et de l'approximation harmonique. L'approximation paraît justifiée pour les nombres d'ondes supérieurs à 500 cm^{-1} et autour des bandes vibrationnelles du PAH (Fig 3.54). Le choix de l'approximation harmonique est aussi motivé par le gain en termes de temps de calcul, la dynamique en SCC-DFTB sur ce système étant particulièrement coûteuse (8

jours pour une dynamique de 50 ps) et permet d'attribuer plus facilement les bandes.

- Le choix de l'approximation harmonique étant justifié, nous avons calculé des spectres IR moyennés sur toutes les configurations disponibles pour les systèmes PAH/glace et glaces sans PAH.

L'analyse de ces spectres a permis de mettre en évidence les propriétés suivantes :

- Avec 49 structures, nous pouvons observer un effet moyen de l'influence de la glace sur les spectres IR des PAH. Les bandes attribuées au PAH ont leurs intensités plus faibles que celle du PAH en phase gazeuse et sont plus larges. Des décalages faibles des bandes du PAH par rapport à la phase gazeuse sont également reportés et sont en bon accord avec les données expérimentales. Un recoupement quantitatif avec les expériences est envisagé (voir tableau 3.18).
- Lorsque le PAH est adsorbé, le nombre d'onde de la signature spectrale du dangling-OH est modifié par son interaction avec celui-ci (70 cm^{-1} vers le rouge) proche de la donnée expérimentale (72 cm^{-1} [141]). De plus, à l'aide des modes propres, nous pouvons analyser les caractéristiques géométriques qui expliquent les différentes bandes des dangling-OH/PAH. Des spectres moyens harmoniques différentiels pour différents couples PAH/glace (voir annexe F) ont montré que le coronène donne a priori une signature de la bande dangling-OH/PAH avec une intensité plus importante que les autres PAH pour les systèmes PAH/Ih. Le dangling-OH permet ainsi de détecter lorsque le PAH est en interaction avec son environnement de glace d'eau.

Influence de l'environnement sur le potentiel d'ionisation des PAH

Nous avons montré qu'il existe un lien entre, le nombre de liaisons pendantes OH et la variation du PIV des PAH. En rapport avec ceci, une très bonne corrélation entre le PIV, $E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{C} - \text{PAH})$ et $E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}/\text{H} - \text{PAH})$ a été déterminée à l'aide de nos champs de force GOCPAH et SPAHQ. Nos résultats indiquent également que l'adsorption sur la glace ne baisse pas significativement le PIV des PAH et n'est donc pas le seul processus permettant d'expliquer la réactivité des PAH dans la glace amorphe lors d'irradiation faiblement énergétique ($\sim 5\text{ eV}$).

4.2 Perspectives

Perspectives à court terme

Les résultats énoncés dans la section précédente sur les états excités CT sont très encourageants et nous permettent de dresser les perspectives à court terme suivantes :

- Valider le choix d'une fonctionnelle DFT (M06-2X, WB97XD, CAM-B3LYP) avec les résultats CASPT2 pour de futurs traitements en TD-DFT.
- Étudier le système pyrène/glace, en choisissant de la même manière que pour le benzène les configurations des états CT. Pour la glace LDA et Ih, observer si pour le couple pyrène/Ih, l'état CT a son électron sur les molécules d'eau, pour la géométrie où le PIV est minimum.
- Étudier lorsqu'un électron est dans l'état CT pour différentes géométries la dissociation d'un hydrogène du pyrène en interaction avec la molécule d'eau la plus proche de celui-ci, afin de savoir si la réactivité peut être induite par un transfert radicalaire suite à l'excitation d'un électron vers l'état CT.
- Résumer et dresser un scénario permettant avec nos résultats MD/FF, DFTB et CASPT2, d'expliquer la réactivité de la glace Ic (ou Ih), plus faible par rapport à la glace amorphe LDA.

Perspectives à moyen ou long terme

La majorité des résultats expérimentaux portant sur la réactivité sont pour des PAH inclus dans la glace et non adsorbés en surface. Ainsi, nous pourrions à l'avenir étudier la codéposition de PAH avec des molécules en MD/FF afin de fournir des géométries pour des calculs en structures électroniques. Au vu des SEPI nous pouvons supposer que la déposition de PAH à la surface de glace amorphe LDA sera différente que celle sur la surface de glace cristalline et induira la formation d'îlots de PAH une fois les dangling-OH saturés. Ces simulations pourraient intéresser les expérimentateurs effectuant des désorptions de PAH (TPD).

Le calcul des spectres des systèmes PAH/glace pourrait être amélioré en considérant un plus grand nombre de configurations. Ceci permettrait d'avoir un comportement de la glace plus

4.2. Perspectives

moyenné et l'attribution des bandes des PAH serait plus aisée. Il serait également intéressant d'utiliser la méthodologie de cette thèse avec des structures issues de codépositions, comme énoncée auparavant.

L'utilisation de champs de force polarisable pour le PAH pourrait améliorer leur description à l'interface ou dans la glace. Nous nous attendons d'une part à une meilleure corrélation entre le PIV des systèmes PAH/LDA et les interactions des molécules d'eau avec les atomes du PAH si le champ de force utilisé est polarisable. D'autre part, il serait également intéressant d'avoir un champ de force qui s'applique à la fois aux interactions dimères de PAH, ainsi qu'aux PAH en interaction avec une interface composée de molécules d'eau ou complètement solvaté. Nous pourrions aussi étudier la variation des paramètres de van der Waals en fonction du PAH. En effet, dans nos travaux, nous ne nous sommes intéressés qu'à la détermination des charges pour nos potentiels, mais un travail de paramétrisation pourrait aussi être entrepris au niveau des paramètres de dispersion-répulsion.

De plus, nous avons mentionné que la surface se réorganise peu lors de l'adsorption de PAH, mais nos études se sont placées à très basse température et l'ajout d'énergie thermique peut changer la dynamique de la surface. En effet, de récents résultats expérimentaux (Francois Dulieu, communication personnelle) laissent à penser que les PAH servent de noyaux de nucléation et impliquent que la transition de phase de la glace amorphe à cristalline se passe à plus faible température. Des travaux théoriques [297] indiquent que les capacités calorifiques d'agrégats d'hexamères et d'heptamères d'eau sont modifiées de manière à ce que la transition de phase de ces agrégats se produise à plus basse température en présence de PAH. Ces résultats appuient le phénomène d'abaissement de la température de cristallisation, mais le nombre de molécules d'eau est trop faible pour être représentatif de la glace hexagonale ou cubique. Il reste ainsi à définir quelle étude serait la plus appropriée pour quantifier ce phénomène. À noter que ces phénomènes de nucléation/cristallisation de l'eau sur le PAH présentent également un intérêt atmosphérique, notamment pour interpréter la formation de trainées de condensation (*contrails*) à partir des suies d'avion.

Pour finir, nous pouvons ajouter que les études rapportées dans ce manuscrit donneront lieu au minimum à 3 articles dans des revues internationales à comité de lecture.

Bibliographie

- [1] A. Leger and J. L. Puget. Identification of the 'unidentified' IR emission features of interstellar dust? *Astronomy and Astrophysics*, 137 :L5–L8, 1984.
- [2] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, and J. R. Barker. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - auto exhaust along the milky way. *The Astrophysical Journal Letters*, 290 :L25–L28, 1985. doi:10.1086/184435.
- [3] L. J. Allamandola. PAHS AND ASTROBIOLOGY. *EAS Publications Series*, 46 :305–317, 2011. doi:10.1051/eas/1146032.
- [4] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B*, 58(11) :7260–7268, 1998. doi:10.1103/PhysRevB.58.7260.
- [5] M. Rapacioli and F. Spiegelman. Modelling singly ionized coronene clusters. *Eur. Phys. J. D*, 52 :55–58, 2009.
- [6] Chr. Moller and M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, 46 :618–622, 1934. doi:10.1103/PhysRev.46.618.
- [7] Andersson Kerstin, Malmqvist Per Aake, and Roos Bjoern O. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. *The Journal of Chemical Physics*, 96(2) :1218–1226, 1992. doi:10.1063/1.462209.
- [8] Agnès Acker. *Astronomie Astrophysique - 5e édition*. Dunod, 5e édition edition, 2013.

- [9] Pascale Ehrenfreund and Jan Cami. Cosmic carbon chemistry : From the interstellar medium to the early earth. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 2(12), 2010. doi:10.1101/cshperspect.a002097.
- [10] Kris Sellgren, Michael W. Werner, James G. Ingalls, J. D. T. Smith, T. M. Carleton, and Christine Joblin. C60 in reflection nebulae. *The Astrophysical Journal Letters*, 722(1) :L54, 2010. doi:10.1088/2041-8205/722/1/L54.
- [11] Jan Cami, Jeronimo Bernard-Salas, Els Peeters, and Sarah Elizabeth Malek. Detection of c60 and c70 in a young planetary nebula. *Science*, 329(5996) :1180–1182, 2010. doi:10.1126/science.1192035.
- [12] D. A. García-Hernández, A. Manchado, P. García-Lario, L. Stanghellini, E. Villaver, R. A. Shaw, R. Szczerba, and J. V. Perea-Calderón. Formation of fullerenes in h-containing planetary nebulae. *The Astrophysical Journal Letters*, 724(1) :L39, 2010. doi:10.1088/2041-8205/724/1/L39.
- [13] Pascale Ehrenfreund and Bernard Foing. Astrochemistry : Fullerene solves an interstellar puzzle. *Nature*, 523(7560) :296–297, 2015. doi:10.1038/523296a.
- [14] B. H. Foing and P. Ehrenfreund. Detection of two interstellar absorption bands coincident with spectral features of c60+. *Nature*, 369(6478) :296–298, 1994. doi:10.1038/369296a0.
- [15] B. T. Draine. Interstellar dust models and evolutionary implications. *arXiv :0903.1658 [astro-ph]*, 2009.
- [16] G. H. Herbig. The diffuse interstellar bands. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 33(1) :19–73, 1995. doi:10.1146/annurev.aa.33.090195.000315.
- [17] M. Compiegne, L. Verstraete, A. Jones, J.-P. Bernard, F. Boulanger, N. Flagey, J. Le Bourlot, D. Paradis, and N. Ysard. The global dust SED : Tracing the nature and evolution of dust with DustEM. *Astronomy & Astrophysics*, 525 :A103, 2011. doi:10.1051/0004-6361/201015292.
- [18] F.-X. Desert, F. Boulanger, and J. L. Puget. Interstellar dust models for extinction and emission. *Astronomy and Astrophysics*, 237 :215–236, 1990.

- [19] C. Bot, F. Boulanger, G. Lagache, L. Cambrésy, and D. Egret. Multi-wavelength analysis of the dust emission in the small magellanic cloud. *Astronomy & Astrophysics*, 423(2) :567–577, 2004. doi:10.1051/0004-6361:20035918.
- [20] K. Sellgren. The near-infrared continuum emission of visual reflection nebulae. *The Astrophysical Journal*, 277 :623–633, 1984. doi:10.1086/161733.
- [21] T. Allain, S. Leach, and E. Sedlmayr. Photodestruction of PAHs in the interstellar medium. II. influence of the states of ionization and hydrogenation. *Astronomy and Astrophysics*, 305 :616, 1996.
- [22] L. Hornekae E. Rauls. Catalyzed routes to molecular hydrogen formation and hydrogen addition reactions on neutral polycyclic aromatic hydrocarbons under interstellar conditions. *The Astrophysical Journal*, 679(1) :531, 2008. doi:10.1086/587614.
- [23] Yenner Bentarcourt, Fernando Ruetter, and Morella Sánchez. Modeling formation of molecules in the interstellar medium by radical reactions with polycyclic aromatic hydrocarbons. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110(13) :2560–2572, 2010. doi:10.1002/qua.22716.
- [24] Aigen Li. Interaction of nanoparticles with radiation. *Astrophysics of Dust, ASP Conference Series, Vol. 309, Proceedings of the conference held 26-30 May, 2003 in Estes Park, Colorado. Edited by Adolf N. Witt, Geoffrey C. Clayton and Bruce T. Draine, p.417*, 2003.
- [25] Aigen Li and B. T. Draine. Do the infrared emission features need ultraviolet excitation? the polycyclic aromatic hydrocarbon model in UV-poor reflection nebulae. *The Astrophysical Journal*, 572(1) :232, 2002. doi:10.1086/340285.
- [26] A. L. Mattioda, L. J. Allamandola, and D. M. Hudgins. The ultraviolet to near-infrared optical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons : A semiempirical model. *The Astrophysical Journal*, 629(2) :1183, 2005. doi:10.1086/431303.
- [27] E. Peeters, L. J. Allamandola, and D. M. Hudgins. The unidentified infrared features after ISO - aspbooks.org. 309 :141, 2004.

- [28] A. G. G. M. Tielens. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 46(1) :289–337, 2008. doi:10.1146/annurev.astro.46.060407.145211.
- [29] Ewine F. van Dishoeck. ISO spectroscopy of gas and dust : From molecular clouds to protoplanetary disks. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 42(1) :119–167, 2004. doi:10.1146/annurev.astro.42.053102.134010.
- [30] J. D. T. Smith, B. T. Draine, D. A. Dale, J. Moustakas, R. C. Kennicutt, G. Helou, L. Armus, H. Rouse, K. Sheth, G. J. Bendo, and F. Walter. The mid-infrared spectrum of star-forming galaxies : Global properties of polycyclic aromatic hydrocarbon emission. *The Astrophysical Journal*, 656(2) :770, 2007. doi:10.1086/510549.
- [31] B. T. Draine and Aigen Li. Infrared emission from interstellar dust. IV. the silicate-graphite-PAH model in the post-spitzer era. *The Astrophysical Journal*, 657(2) :810, 2007. doi:10.1086/511055.
- [32] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, and J. R. Barker. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons - the infrared emission bands, the excitation/emission mechanism, and the astrophysical implications. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 71 :733–775, 1989. doi:10.1086/191396.
- [33] E. Peeters, S. Hony, C. Van Kerckhoven, A. G. G. M. Tielens, L. J. Allamandola, D. M. Hudgins, and C. W. Bauschlicher. The rich 6 to 9 μ m spectrum of interstellar PAHs. *Astronomy and Astrophysics*, 390 :1089–1113, 2002. doi:10.1051/0004-6361:20020773.
- [34] M. Rapacioli, C. Joblin, and P. Boissel. Spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons and very small grains in photodissociation regions. *Astronomy & Astrophysics*, 429(1) :193–204, 2005. doi:10.1051/0004-6361:20041247.
- [35] S. Hony, C. Van Kerckhoven, E. Peeters, A. G. G. M. Tielens, D. M. Hudgins, and L. J. Allamandola. The CH out-of-plane bending modes of PAH molecules in astrophysical environments. *Astronomy & Astrophysics*, 370(3) :1030–1043, 2001. doi:10.1051/0004-6361:20010242.
- [36] O. Berne, C. Joblin, Y. Deville, J. D. Smith, M. Rapacioli, J. P. Bernard, J. Thomas, W. Reach, and A. Abergel. Analysis of the emission of very small dust particles from

- spitzer spectro-imagery data using blind signal separation methods. *Astronomy & Astrophysics*, 469(2) :575–586, 2007. doi:10.1051/0004-6361:20066282.
- [37] C. Joblin, R. Szczerba, O. Berné, and C. Szyszka. Carriers of the mid-IR emission bands in PNe reanalysed - evidence of a link between circumstellar and interstellar aromatic dust. *Astronomy & Astrophysics*, 490(1) :189–196, 2008. doi:10.1051/0004-6361:20079061.
- [38] D. J. DeFrees, M. D. Miller, D. Talbi, F. Pauzat, and Y. Ellinger. Theoretical infrared spectra of some model polycyclic aromatic hydrocarbons - effect of ionization. *The Astrophysical Journal*, 408 :530–538, 1993. doi:10.1086/172610.
- [39] Jan Szczepanski and Martin Vala. Infrared frequencies and intensities for astrophysically important polycyclic aromatic hydrocarbon cations. *The Astrophysical Journal*, 414 :646–655, 1993. doi:10.1086/173110.
- [40] Amit Pathak and Shantanu Rastogi. Modeling the interstellar aromatic infrared bands with co-added spectra of PAHs. *Astronomy & Astrophysics*, 485(3) :735–742, 2008. doi:10.1051/0004-6361:20066618.
- [41] Jr. Charles W. Bauschlicher, Els Peeters, and Louis J. Allamandola. The infrared spectra of very large, compact, highly symmetric, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). 678(1) :316, 2008. doi:10.1086/533424.
- [42] Charles W. Bauschlicher Jr, Els Peeters, and Louis J. Allamandola. The infrared spectra of very large irregular polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) : Observational probes of astronomical PAH geometry, size, and charge. 697(1) :311, 2009. doi:10.1088/0004-637X/697/1/311.
- [43] A. G. G. M. Tielens E. Peeters, H. W. W. Spoon. Polycyclic aromatic hydrocarbons as a tracer of star formation? *The Astrophysical Journal*, 613(2) :986, 2004. doi:10.1086/423237.
- [44] G. Serra, B. Chaudret, Y. Saillard, A. Le Beuze, H. Rabaa, I. Ristorcelli, and A. Klotz. Organometallic chemistry in the interstellar medium. i - are organometallic reactions efficient processes in astrochemistry? *Astronomy and Astrophysics*, 260 :489–493, 1992.
- [45] C. Joblin, A. Leger, and P. Martin. Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules to the interstellar extinction curve. 393 :L79–L82. doi:10.1086/186456.

- [46] M. Rapacioli, F. Calvo, C. Joblin, P. Parneix, D. Toubanc, and F. Spiegelman. Formation and destruction of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters in the interstellar medium. *Astronomy & Astrophysics*, 460(2) :519–531, 2006. doi:10.1051/0004-6361:20065412.
- [47] Martin Schmidt, Albert Masson, and Catherine Bréchnignac. Coronene cluster experiments : Stability and thermodynamics. *International Journal of Mass Spectrometry*, 252(2) :173–179, 2006. doi:10.1016/j.ijms.2005.10.015.
- [48] P. Marty, G. Serra, B. Chaudret, and I. Ristorcelli. Iron-aromatics coordination in molecular clouds. *Astronomy and Astrophysics*, 282 :916–923, 1994.
- [49] Aude Simon, Christine Joblin, Nick Polfer, and Jos Oomens. Infrared spectroscopy of $[\text{XFeC}_{24}\text{H}_{12}]^+$ ($x = \text{c5h5}$, $\text{c5}(\text{CH}_3)_5$) complexes in the gas phase : experimental and computational studies of astrophysical interest. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 112(37) :8551–8560, 2008. doi:10.1021/jp801517q.
- [50] Aude Simon and Christine Joblin. Thermochemistry and infrared spectroscopy of neutral and cationic iron-polycyclic aromatic hydrocarbon complexes of astrophysical interest : fundamental density functional theory studies. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(39) :9745–9755, 2007. doi:10.1021/jp072506a.
- [51] Aude Simon, Mathias Rapacioli, Mathieu Lanza, Baptiste Joalland, and Fernand Spiegelman. Molecular dynamics simulations on $[\text{FePAH}]^+$ pi-complexes of astrophysical interest : anharmonic infrared spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(8) :3359–3374, 2011. doi:10.1039/C0CP00990C.
- [52] Aude Simon. Propriétés statiques et dynamiques de complexes moléculaires : de l’expérience à la modélisation, 2014. Habilitation à Diriger des Recherches (HDR).
- [53] Mathias Rapacioli, Fernand Spiegelman, Dahbia Talbi, Tzonka Mineva, Annick Goursot, and Thomas Heine. Correction for dispersion and coulombic interactions in molecular clusters with density functional derived methods : Application to polycyclic aromatic hydrocarbon clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 130(24) :244304, 2009. doi:10.1063/1.3152882.
- [54] J. Grant Hill, James A. Platts, and Hans-Joachim Werner. Calculation of intermolecular interactions in the benzene dimer using coupled-cluster and local electron

- correlation methods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(35) :4072–4078, 2006. doi:10.1039/B608623C.
- [55] Rafal Podeszwa, Robert Bukowski, and Krzysztof Szalewicz. Potential energy surface for the benzene dimer and perturbational analysis of π/π interactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(34) :10345–10354, 2006. doi:10.1021/jp064095o.
- [56] Seiji Tsuzuki, Kazumasa Honda, Tadafumi Uchimaru, Masuhiro Mikami, and Kazutoshi Tanabe. Origin of attraction and directionality of the π/π interaction : model chemistry calculations of benzene dimer interaction. *Journal of the American Chemical Society*, 124(1) :104–112, 2002. doi:10.1021/ja0105212.
- [57] Mutasem Omar Sinnokrot, Edward F. Valeev, and C. David Sherrill. Estimates of the ab initio limit for π/π interactions : the benzene dimer. *Journal of the American Chemical Society*, 124(36) :10887–10893, 2002. doi:10.1021/ja025896h.
- [58] Mutasem Omar Sinnokrot and C. David Sherrill. Highly accurate coupled cluster potential energy curves for the benzene dimer : sandwich, t-shaped, and parallel-displaced configurations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(46) :10200–10207, 2004. doi:10.1021/jp0469517.
- [59] Eun Cheol Lee, Dongwook Kim, Petr Jurecka, P. Tarakeshwar, Pavel Hobza, and Kwang S. Kim. Understanding of assembly phenomena by aromatic-aromatic interactions : benzene dimer and the substituted systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(18) :3446–3457, 2007. doi:10.1021/jp068635t.
- [60] Miroslav Rubes, Ota Bludsky, and Petr Nachtigall. Investigation of the benzene–naphthalene and naphthalene–naphthalene potential energy surfaces : DFT/CCSD(t) correction scheme. *ChemPhysChem*, 9(12) :1702–1708, 2008. doi:10.1002/cphc.200800274.
- [61] Hiroshi Takeuchi. Structural features of small benzene clusters $(c_6h_6)_n (n \leq 30)$ as investigated with the all-atom OPLS potential. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(41) :10172–10181, 2012. doi:10.1021/jp305965r.

- [62] M. Rapacioli, F. Calvo, F. Spiegelman, C. Joblin, and D. J. Wales. Stacked clusters of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(11) :2487–2497, 2005. doi:10.1021/jp046745z.
- [63] David J. Earl and Michael W. Deem. Parallel tempering : Theory, applications, and new perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(23) :3910–3916, 2005. doi:10.1039/B509983H.
- [64] Aude Simon and Fernand Spiegelman. Conformational dynamics and finite-temperature infrared spectra of the water octamer adsorbed on coronene. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1021 :54–61, October 2013. doi:10.1016/j.comptc.2013.06.023.
- [65] Stefan Dapprich, István Komáromi, K. Suzie Byun, Keiji Morokuma, and Michael J Frisch. A new ONIOM implementation in gaussian98. part i. the calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives1dedicated to professor keiji morokuma in celebration of his 65th birthday.1. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 461 :1–21, 1999. doi:10.1016/S0166-1280(98)00475-8.
- [66] Mathias Rapacioli, Fernand Spiegelman, Anthony Scemama, and André Mirtschink. Modeling charge resonance in cationic molecular clusters : Combining DFT-tight binding with configuration interaction. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(1) :44–55, 2011. doi:10.1021/ct100412f.
- [67] Young Min Rhee, Timothy J. Lee, Murthy S. Gudipati, Louis J. Allamandola, and Martin Head-Gordon. Charged polycyclic aromatic hydrocarbon clusters and the galactic extended red emission. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(13) :5274–5278, 2007. doi:10.1073/pnas.0609396104.
- [68] Benjamin Bouvier, Valérie Brenner, Philippe Millié, and Jean-Maïk Soudan. A model potential approach to charge resonance phenomena in aromatic cluster ions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(43) :10326–10341, 2002. doi:10.1021/jp025794d.
- [69] H. Alvaro Galué, O. Pirali, and J. Oomens. Gas-phase infrared spectra of cationized nitrogen-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons. *Astronomy & Astrophysics*, 517 :A15, 2010. doi:10.1051/0004-6361/201014050.

- [70] Max P. Bernstein, Scott A. Sandford, and Louis J. Allamandola. Hydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons and the 2940 and 2850 wavenumber (3.40 and 3.51 micron) infrared emission features. *The Astrophysical Journal Letters*, 472(2) :L127, 1996. doi:10.1086/310376.
- [71] Martin Vala, Jan Szczepanski, Robert Dunbar, Jos Oomens, and Jeffrey D. Steill. Infrared multiphoton dissociation spectrum of isolated protonated 1-azapyrene. *Chemical Physics Letters*, 473(1) :43–48, 2009. doi:10.1016/j.cplett.2009.03.061.
- [72] Chiara Paris, Manuel Alcamí, Fernando Martín, and Sergio Díaz-Tendero. Multiple ionization and hydrogen loss from neutral and positively-charged coronene. *The Journal of Chemical Physics*, 140(20) :204307, 2014. doi:10.1063/1.4875805.
- [73] Ekern Scott P., Marshall Alan G., Szczepanski Jan, and Vala Martin. Photon-induced complete dehydrogenation of putative interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon cations : Coronene and naphtho[2,3-a]pyrene. *The Astrophysical Journal Letters*, 488(1) :L39. doi:10.1086/310912.
- [74] Scott P. Ekern, Alan G. Marshall, Jan Szczepanski, and Martin Vala. Photodissociation of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon cations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(20) :3498–3504, 1998. doi:10.1021/jp980488e.
- [75] O. Pirali, M. Vervloet, G. Mulas, G. Malloci, and C. Joblin. High-resolution infrared absorption spectroscopy of thermally excited naphthalene. measurements and calculations of anharmonic parameters and vibrational interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(18) :3443–3454, 2009. doi:10.1039/B814037E.
- [76] M. Basire, P. Parneix, F. Calvo, T. Pino, and Ph. Brechignac. Temperature and anharmonic effects on the infrared absorption spectrum from a quantum statistical approach : Application to naphthalene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(25) :6947–6954, 2009. doi:10.1021/jp901104x.
- [77] M. Basire, P. Parneix, T. Pino, Ph. Brechignac, and F. Calvo. Modeling the anharmonic infrared emission spectra of PAHs : Application to the pyrene cation. *EAS Publications Series*, 46 :95–101, 2011. doi:10.1051/eas/1146009.

- [78] T. Pino, E. Dartois, A.-T. Cao, Y. Carpentier, Th Chamaille, R. Vasquez, A. P. Jones, L. d'Hendecourt, and Ph Bréchnignac. The 6.2 μm band position in laboratory and astrophysical spectra : a tracer of the aliphatic to aromatic evolution of interstellar carbonaceous dust. *Astronomy & Astrophysics*, 490(2) :665–672, 2008. doi:10.1051/0004-6361:200809927.
- [79] Sun Kwok and Yong Zhang. Mixed aromatic-aliphatic organic nanoparticles as carriers of unidentified infrared emission features. *Nature*, 479(7371) :80–83, 2011. doi:10.1038/nature10542.
- [80] J. E. Chiar, A. G. G. M. Tielens, D. C. B. Whittet, W. A. Schutte, A. C. A. Boogert, D. Lutz, E. F. van Dishoeck, and M. P. Bernstein. The composition and distribution of dust along the line of sight toward the galactic center. *The Astrophysical Journal*, 537(2) :749, 2000. doi:10.1086/309047.
- [81] Tetsuya Hama and Naoki Watanabe. Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water : Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion. *Chemical Reviews*, 113(12) :8783–8839, December 2013. doi:10.1021/cr4000978.
- [82] Y. Oba, N. Miyauchi, H. Hidaka, T. Chigai, N. Watanabe, and A. Kouchi. Formation of Compact Amorphous H₂O Ice by Codeposition of Hydrogen Atoms with Oxygen Molecules on Grain Surfaces. *The Astrophysical Journal*, 701(1) :464, August 2009. doi:10.1088/0004-637X/701/1/464.
- [83] E. L. Gibb, D. C. B. Whittet, A. C. A. Boogert, and A. G. G. M. Tielens. Interstellar Ice : The Infrared Space Observatory Legacy. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 151(1) :35, March 2004. doi:10.1086/381182.
- [84] R. T. Garrod, V. Wakelam, and E. Herbst. Non-thermal desorption from interstellar dust grains via exothermic surface reactions. *Astronomy & Astrophysics*, 467(3) :1103–1115, 2007. doi:10.1051/0004-6361:20066704.
- [85] Eric Herbst Robin T. Garrod, Susanna L. Widicus Weaver. Complex chemistry in star-forming regions : An expanded gas-grain warm-up chemical model. *The Astrophysical Journal*, 682(1) :283, 2008. doi:10.1086/588035.

- [86] J. Woodall, M. Agúndez, A. J. Markwick-Kemper, and T. J. Millar. The UMIST database for astrochemistry 2006. *Astronomy & Astrophysics*, 466(3) :1197–1204, 2007. doi:10.1051/0004-6361:20064981.
- [87] V. Wakelam, E. Herbst, J.-C. Loison, I. W. M. Smith, V. Chandrasekaran, B. Pavone, N. G. Adams, M.-C. Bacchus-Montabonel, A. Bergeat, K. Béroff, V. M. Bierbaum, M. Chabot, A. Dalgarno, E. F. van Dishoeck, A. Faure, W. D. Geppert, D. Gerlich, D. Galli, E. Hébrard, F. Hersant, K. M. Hickson, P. Honvault, S. J. Klippenstein, S. Le Picard, G. Nyman, P. Pernot, S. Schlemmer, F. Selsis, I. R. Sims, D. Talbi, J. Tennyson, J. Troe, R. Wester, and L. Wiesenfeld. A KInetic database for astrochemistry (KIDA). *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 199(1) :21, 2012. doi:10.1088/0067-0049/199/1/21.
- [88] Pascale Ehrenfreund and Steven B. Charnley. Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites : A voyage from dark clouds to the early earth. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 38(1) :427–483, 2000. doi:10.1146/annurev.astro.38.1.427.
- [89] Vince Mannings, A. P. Boss, and S. S. Russell. *Protostars and Planets IV*. University of Arizona Press, 2000.
- [90] Louis J. Allamandola, Max P. Bernstein, Scott A. Sandford, and Robert L. Walker. Evolution of interstellar ices. *Space Science Reviews*, 90(1) :219–232, 1999. doi:10.1023/A:1005210417396.
- [91] Ewine F. van Dishoeck and Geoffrey A. Blake. Chemical evolution of star-forming regions. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 36(1) :317–368, 1998. doi:10.1146/annurev.astro.36.1.317.
- [92] H. Roberts and E. Herbst. The abundance of gaseous H₂O and O₂ in cores of dense interstellar clouds. *Astronomy & Astrophysics*, 395(1) :233–242, 2002. doi:10.1051/0004-6361:20021280.
- [93] V. Taquet, P. S. Peters, C. Kahane, C. Ceccarelli, A. López-Sepulcre, C. Toubin, D. Duflot, and L. Wiesenfeld. Water ice deuteration : a tracer of the chemical history of protostars. *Astronomy & Astrophysics*, 550 :A127, 2013. doi:10.1051/0004-6361/201220084.

- [94] F. A. van Broekhuizen, K. M. Pontoppidan, H. J. Fraser, and E. F. van Dishoeck. A 3-5 μm VLT spectroscopic survey of embedded young low mass stars II - solid OCN^- . *Astronomy & Astrophysics*, 441(1) :249–260, 2005. doi:10.1051/0004-6361:20041711.
- [95] F. Dulieu, L. Amiaud, E. Congiu, J.-H. Fillion, E. Matar, A. Momeni, V. Pirronello, and J. L. Lemaire. Experimental evidence for water formation on interstellar dust grains by hydrogen and oxygen atoms. 512 :A30, 2010. doi:10.1051/0004-6361/200912079.
- [96] M. Minissale, F. Dulieu, S. Cazaux, and S. Hocuk. Dust as interstellar catalyst - i. quantifying the chemical desorption process. *Astronomy & Astrophysics*, 585 :A24, 2016. doi:10.1051/0004-6361/201525981.
- [97] M. Minissale, J.-C. Loison, S. Baouche, H. Chaabouni, E. Congiu, and F. Dulieu. Solid-state formation of CO_2 via the $\text{H}_2\text{CO} + \text{O}$ reaction. *Astronomy & Astrophysics*, 577 :A2, 2015. doi:10.1051/0004-6361/201424342.
- [98] M. Minissale, E. Congiu, S. Baouche, H. Chaabouni, A. Moudens, F. Dulieu, M. Accolla, S. Cazaux, G. Manico, and V. Pirronello. Quantum tunneling of oxygen atoms on very cold surfaces. *Physical Review Letters*, 111(5), 2013. doi:10.1103/PhysRevLett.111.053201.
- [99] Peter V. Hobbs. *Ice Physics*. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. Oxford University Press, 1974.
- [100] A. Kouchi, T. Yamamoto, T. Kozasa, T. Kuroda, and J. M. Greenberg. Conditions for condensation and preservation of amorphous ice and crystallinity of astrophysical ices. *Astronomy and Astrophysics*, 290 :1009–1018, 1994.
- [101] G. Robinson, R. G. Smith, and A. R. Hyland. A spherical circumstellar dust model for IRAS 09371+1212. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 256 :437, 1992. doi:10.1093/mnras/256.3.437.
- [102] M. M. Maldoni, M. P. Egan, R. G. Smith, G. Robinson, and C. M. Wright. Crystalline water ice in OH32.8-0.3. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 345 :912–922, November 2003. doi:10.1046/j.1365-8711.2003.07013.x.

- [103] Christine L  cluse and Fran  ois Robert. Hydrogen isotope exchange reaction rates : Origin of water in the inner solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(13) :2927–2939, July 1994. doi:10.1016/0016-7037(94)90126-0.
- [104] K. Altwegg, H. Balsiger, A. Bar-Num, J. J. Berthelier, A. Bieler, P. Bochsl  r, C. Briois, U. Calmonte, M. Combi, J. De Keyser, P. Eberhardt, B. Fiethe, S. Fuselier, S. Gasc, T. I. Gombosi, K. C. Hansen, M. H  ssig, A. J  ckel, E. Kopp, A. Korth, L. LeRoy, U. Mall, B. Marty, O. Mousis, E. Neefs, T. Owen, H. R  me, M. Rubin, T. S  mon, C.-Y. Tzou, H. Waite, and P. Wurz. 67p/churyumov-gerasimenko, a jupiter family comet with a high d/h ratio. *Science*, 347(6220) :1261952, 2015. doi:10.1126/science.1261952.
- [105] M. E. Palumbo. Formation of compact solid water after ion irradiation at 15 K. *Astronomy and Astrophysics*, 453(3) :903–909, July 2006. doi:10.1051/0004-6361:20042382.
- [106] J.-B. Bossa, K. Isokoski, D. M. Paardekooper, M. Bonnin, E. P. van der Linden, T. Triemstra, S. Cazaux, A. G. G. M. Tielens, and H. Linnartz. Porosity measurements of interstellar ice mixtures using optical laser interference and extended effective medium approximations. *Astronomy & Astrophysics*, 561 :A136, January 2014. doi:10.1051/0004-6361/201322549. arXiv : 1312.2414.
- [107] Jennifer A. Noble, C  line Martin, Helen J. Fraser, Pascale Roubin, and St  phane Coussan. Unveiling the Surface Structure of Amorphous Solid Water via Selective Infrared Irradiation of OH Stretching Modes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(5) :826–829, March 2014. doi:10.1021/jz5000066. arXiv : 1402.3517.
- [108] U. Raut, B. D. Teolis, M. J. Loeffler, R. A. Vidal, M. Fam  , and R. A. Baragiola. Compaction of microporous amorphous solid water by ion irradiation. *The Journal of Chemical Physics*, 126(24) :244511, June 2007. doi:10.1063/1.2746858.
- [109] Andrey Shalit, Fivos Perakis, and Peter Hamm. Communication : Disorder-suppressed vibrational relaxation in vapor-deposited high-density amorphous ice. *The Journal of Chemical Physics*, 140(15) :151102, 2014. doi:10.1063/1.4871476.
- [110] P. Jenniskens, D. F. Blake, M. A. Wilson, and A. Pohorille. High-density amorphous ice, the frost on interstellar grains. *The Astrophysical Journal*, 455 :389, 1995. doi:10.1086/176585.

- [111] Bertrand Guillot and Yves Guissani. Investigation of vapor-deposited amorphous ice and irradiated ice by molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 120(9) :4366–4382, March 2004. doi:10.1063/1.1644095.
- [112] Michael S. P. Kelley, Charles E. Woodward, Dennis Bodewits, Tony L. Farnham, Murthy S. Gudipati, David E. Harker, Dean C. Hines, Matthew M. Knight, Ludmilla Kolo-lova, Aigen Li, Imke de Pater, Silvia Protopapa, Ray W. Russell, Michael L. Sitko, and Diane H. Wooden. Cometary science with the james webb space telescope. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 128(959) :018009, 2016. doi:10.1088/1538-3873/128/959/018009.
- [113] A. Al-Halabi and E. F. Van Dishoeck. Hydrogen adsorption and diffusion on amorphous solid water ice. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 382(4) :1648–1656, December 2007. doi:10.1111/j.1365-2966.2007.12415.x.
- [114] Andreas Pedersen, Kjartan T. Wikfeldt, Leendertjan Karssemeijer, Herma Cuppen, and Hannes Jónsson. Molecular reordering processes on ice (0001) surfaces from long timescale simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 141(23) :234706, 2014. doi:10.1063/1.4903812.
- [115] Andreas Pedersen and Hannes Jónsson. Distributed implementation of the adaptive kinetic monte carlo method. *Mathematics and Computers in Simulation*, 80(7) :1487–1498, 2010. doi:10.1016/j.matcom.2009.02.010.
- [116] P. Ghesquière, T. Mineva, D. Talbi, P. Theulé, J. A. Noble, and T. Chiavassa. Diffusion of molecules in the bulk of a low density amorphous ice from molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. doi:10.1039/C5CP00558B.
- [117] T. Y. Brooke, K. Sellgren, and T. R. Geballe. New 3 μm spectra of young stellar objects with H₂O ice bands. *The Astrophysical Journal*, 517(2) :883, 1999. doi:10.1086/307237.
- [118] J. Bouwman, A. L. Mattioda, H. Linnartz, and L. J. Allamandola. Photochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons in cosmic water ice. i. mid-IR spectroscopy and photoproducts. *Astronomy and Astrophysics*, 525 :A93, 2011. doi:10.1051/0004-6361/201015059.

- [119] Y. J. Pendleton and L. J. Allamandola. The organic refractory material in the diffuse interstellar medium : Mid-infrared spectroscopic constraints. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 138(1) :75, 2002. doi:10.1086/322999.
- [120] Robert G. Smith, K. Sellgren, and Alan T. Tokunaga. Absorption features in the 3 μm spectra of protostars. *The Astrophysical Journal*, 344 :413–426, 1989. doi:10.1086/167809.
- [121] K. Sellgren, T. Y. Brooke, R. G. Smith, and T. R. Geballe. A new 3.25 μm absorption feature toward monoceros r2/IRS 3. *The Astrophysical Journal Letters*, 449(1) :L69, 1995. doi:10.1086/309627.
- [122] Jesse D. Bregman, Thomas L. Hayward, and G. C. Sloan. Discovery of the 11.2 μm polycyclic aromatic hydrocarbon band in absorption toward monoceros R2 IRS 3. *The Astrophysical Journal Letters*, 544(1) :L75, 2000. doi:10.1086/317294.
- [123] Douglas M. Hudgins and Scott A. Sandford. Infrared spectroscopy of matrix isolated polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. PAHs containing five or more rings. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(2) :344–352, 1998. doi:10.1021/jp983482y.
- [124] D. M. Hudgins and L. J. Allamandola. Infrared spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbon cations. 3. the polyacenes anthracene, tetracene, and pentacene. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(22) :8978–8986, 1995. doi:10.1021/j100022a007.
- [125] D. M. Hudgins and L. J. Allamandola. Infrared spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbon cations. 2. the members of the thermodynamically most favorable series through coronene. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(10) :3033–3046, 1995. doi:10.1021/j100010a011.
- [126] C. Joblin, F. Salama, and L. Allamandola. Absorption and emission spectroscopy of perylene ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$) isolated in Ne, Ar, and N_2 matrices. *The Journal of Chemical Physics*, 110(15) :7287–7297, 1999. doi:10.1063/1.478631.
- [127] A. L. Mattioda, D. M. Hudgins, and L. J. Allamandola. Experimental near-infrared spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons between 0.7 and 2.5 μm . *The Astrophysical Journal*, 629(2) :1188, 2005. doi:10.1086/430757.
- [128] C. Boersma, C. W. Bauschlicher, Jr., A. Ricca, A. L. Mattioda, J. Cami, E. Peeters, F. Sánchez de Armas, G. Puerta Saborido, D. M. Hudgins, and L. J. Allamandola.

- The NASA ames PAH IR spectroscopic database version 2.00 : Updated content, web site, and on(off)line tools. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 211 :8, 2014. doi:10.1088/0067-0049/211/1/8.
- [129] E. E. Hardegree-Ullman, M. S. Gudipati, A. C. A. Boogert, H. Lignell, L. J. Allamandola, K. R. Stapelfeldt, and M. Werner. Laboratory determination of the infrared band strengths of pyrene frozen in water ice : Implications for the composition of interstellar ices. *The Astrophysical Journal*, 784(2) :172, 2014. doi:10.1088/0004-637X/784/2/172.
- [130] M. P. Bernstein, S. A. Sandford, and L. J. Allamandola. The mid-infrared absorption spectra of neutral polycyclic aromatic hydrocarbons in conditions relevant to dense interstellar clouds. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 161 :53–64, 2005. doi:10.1086/432929.
- [131] S. A. Sandford, M. P. Bernstein, and L. J. Allamandola. The mid-infrared laboratory spectra of naphthalene ($C_{10}H_8$) in solid H_2O . *The Astrophysical Journal*, 607 :346–360, 2004. doi:10.1086/383461.
- [132] M. P. Bernstein, A. L. Mattioda, S. A. Sandford, and D. M. Hudgins. Laboratory infrared spectra of polycyclic aromatic nitrogen heterocycles : Quinoline and phenanthridine in solid argon and H_2O . *The Astrophysical Journal*, 626(2) :909, 2005. doi:10.1086/430120.
- [133] M. P. Bernstein, S. A. Sandford, A. L. Mattioda, and L. J. Allamandola. Near- and mid-infrared laboratory spectra of PAH cations in solid H_2O . *The Astrophysical Journal*, 664 :1264–1272, 2007. doi:10.1086/518756.
- [134] S. S. Prasad and S. P. Tarafdar. UV radiation field inside dense clouds - its possible existence and chemical implications. *The Astrophysical Journal*, 267 :603–609, 1983. doi:10.1086/160896.
- [135] Max P. Bernstein, Jason P. Dworkin, Scott A. Sandford, and Louis J. Allamandola. Ultra-violet irradiation of naphthalene in H_2O ice : Implications for meteorites and biogenesis. 36(3) :351–358, 2001. doi:10.1111/j.1945-5100.2001.tb01878.x.
- [136] Samantha F. M. Ashbourn, Jamie E. Elsila, Jason P. Dworkin, Max P. Bernstein, Scott A. Sandford, and Louis J. Allamandola. Ultraviolet photolysis of anthracene in H_2O inter-

- stellar ice analogs : Potential connection to meteoritic organics. *Meteoritics & Planetary Science*, 42(12) :2035–2041, 2007. doi:10.1111/j.1945-5100.2007.tb01005.x.
- [137] M. Tuleta. Bioastrophysical aspects of low energy ion irradiation of frozen anthracene containing water. *Physical Review Letters*, 87(7), 2001. doi:10.1103/PhysRevLett.87.078103.
- [138] Zohra Guennoun, Christian Aupetit, and Joëlle Mascetti. Photochemistry of Pyrene with Water at Low Temperature : Study of Atmospheric and Astrochemical Interest. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(10) :1844–1852, March 2011. doi:10.1021/jp108713n.
- [139] Max P. Bernstein, Jamie E. Elsila, Jason P. Dworkin, Scott A. Sandford, Louis J. Allamandola, and Richard N. Zare. Side group addition to the polycyclic aromatic hydrocarbon coronene by ultraviolet photolysis in cosmic ice analogs. *The Astrophysical Journal*, 576(2) :1115, 2002. doi:10.1086/341863.
- [140] Max P. Bernstein, Marla H. Moore, Jamie E. Elsila, Scott A. Sandford, Louis J. Allamandola, and Richard N. Zare. Side group addition to the polycyclic aromatic hydrocarbon coronene by proton irradiation in cosmic ice analogs. *The Astrophysical Journal Letters*, 582(1) :L25, 2003. doi:10.1086/345941.
- [141] Zohra Guennoun, Christian Aupetit, and Joëlle Mascetti. Photochemistry of coronene with water at 10 K : first tentative identification by infrared spectroscopy of oxygen containing coronene products. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(16) :7340, 2011. doi:10.1039/c0cp01756f.
- [142] J. Bouwman, H. M. Cuppen, A. Bakker, L. J. Allamandola, and H. Linnartz. Photochemistry of the PAH pyrene in water ice : the case for ion-mediated solid-state astrochemistry. *Astronomy & Astrophysics*, 511 :A33, 2010. doi:10.1051/0004-6361/200913291.
- [143] J. Bouwman, D. M. Paardekooper, H. M. Cuppen, H. Linnartz, and L. J. Allamandola. Real-time optical spectroscopy of vacuum ultraviolet irradiated pyrene :H₂O interstellar ice. *The Astrophysical Journal*, 700(1) :56, 2009. doi:10.1088/0004-637X/700/1/56.

- [144] Steven H. Cuyllé, Louis J. Allamandola, and Harold Linnartz. Photochemistry of PAHs in cosmic water ice - the effect of concentration on UV-VIS spectroscopy and ionization efficiency. *Astronomy & Astrophysics*, 562 :A22, 2014. doi:10.1051/0004-6361/201322495.
- [145] Max P. Bernstein, Scott A. Sandford, Louis J. Allamandola, J. Seb Gillette, Simon J. Clemett, and Richard N. Zare. UV irradiation of polycyclic aromatic hydrocarbons in ices : Production of alcohols, quinones, and ethers. *Science*, 283(5405) :1135–1138, 1999. doi:10.1126/science.283.5405.1135.
- [146] Murthy S. Gudipati and Louis J. Allamandola. Polycyclic aromatic hydrocarbon ionization energy lowering in water ices. *The Astrophysical Journal Letters*, 615(2) :L177, 2004. doi:10.1086/426392.
- [147] David E. Woon and Jin-Young Park. Photoionization of benzene and small polycyclic aromatic hydrocarbons in ultraviolet-processed astrophysical ices : a computational study. *The Astrophysical Journal*, 607(1) :342–345, 2004. doi:10.1086/383345.
- [148] J. A. Noble, C. Jouvét, C. Aupetit, A. Moudens, and J. Mascetti. Efficient photochemistry of coronene :water complexes. *Astron. Astrophys.*, 599, MAR 2017. doi:10.1051/0004-6361/201629613.
- [149] Christopher J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry : Theories and Models*. Wiley, 2 edition, 2007. ISBN 978-0-470-09182-1.
- [150] Carl McBride, Eva G. Noya, Juan L. Aragones, Maria M. Conde, and Carlos Vega. The phase diagram of water from quantum simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(29) :10140–10146. doi:10.1039/C2CP40962C.
- [151] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2 edition edition, 2007. ISBN 978-0-470-01187-4.
- [152] R. A. Buckingham. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 168(933) :264–283, 1938. doi:10.1098/rspa.1938.0173.
- [153] L. A. Rowley, D Nicholson, and N. G Parsonage. Monte carlo grand canonical ensemble calculation in a gas-liquid transition region for 12-6 argon. *Journal of Computational Physics*, 17(4) :401–414, 1975. doi:10.1016/0021-9991(75)90042-X.

- [154] Jose L. F. Abascal and Carlos Vega. The water forcefield :importance of dipolar and quadrupolar interactions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(43) :15811–15822, 2007. doi:10.1021/jp074418w.
- [155] Anna V. Gubskaya and Peter G. Kusalik. The total molecular dipole moment for liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 2002. doi:10.1063/1.1501122.
- [156] Bertrand Guillot. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. *Journal of Molecular Liquids*, 101(1) :219–260, 2002. doi:10.1016/S0167-7322(02)00094-6.
- [157] B. T. Thole. Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction. *Chemical Physics*, 59(3) :341–350, 1981. doi:10.1016/0301-0104(81)85176-2.
- [158] P. J. D. Lindan. Dynamics with the shell model. *Molecular Simulation*, 14(4) :303–312, 1995. doi:10.1080/08927029508022025.
- [159] Paul Drude, Robert Andrews Millikan, and Charles Riborg Mann. *The theory of optics*. London ; New York : Longmans, Green, and Co., 1902. ISBN 978-0548647752.
- [160] Guillaume Lamoureux and Benoît Roux. Modeling induced polarization with classical drude oscillators : Theory and molecular dynamics simulation algorithm. *The Journal of Chemical Physics*, 119(6) :3025–3039, 2003. doi:10.1063/1.1589749.
- [161] Florent Real, Valerie Vallet, Jean-Pierre Flament, and Michel Masella. Revisiting a many-body model for water based on a single polarizable site : From gas phase clusters to liquid and air/liquid water systems. *The Journal of Chemical Physics*, 139(11) :114502, 2013. doi:10.1063/1.4821166.
- [162] Steven W. Rick. A polarizable, charge transfer model of water using the drude oscillator. *Journal of Computational Chemistry*, 37(22) :2060–2066, 2016. doi:10.1002/jcc.24426.
- [163] Lars Onsager. Electric moments of molecules in liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 58(8) :1486–1493, 1936. doi:10.1021/ja01299a050.
- [164] Jacopo Tomasi, Benedetta Mennucci, and Roberto Cammi. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews*, 105(8) :2999–3094, 2005. doi:10.1021/cr9904009.

- [165] O. Tapia and O. Goscinski. Self-consistent reaction field theory of solvent effects. *Molecular Physics*, 29(6) :1653–1661, 1975. doi:10.1080/00268977500101461.
- [166] Benedetta Mennucci. Polarizable continuum model. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, 2(3) :386–404, 2012. doi:10.1002/wcms.1086.
- [167] Felice Zuccarello, Antonio Raudino, and Giuseppe Buemi. Self-consistent reaction field calculations of the solvent effect on absorption and emission n, pi* transitions of diazines. *Chemical Physics*, 84(2) :209–215, 1984. doi:10.1016/0301-0104(84)85205-2.
- [168] T. W. Martin and Zygmunt S. Derewenda. The name is bond — h bond. *Nature Structural & Molecular Biology*, 6(5) :403–406, 1999. doi:10.1038/8195.
- [169] David J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Prentice Hall, 3rd edition edition, 1999. ISBN 978-0-13-805326-0.
- [170] Mulliken. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. i. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10) :1833–1840, 1955. doi:10.1063/1.1740588.
- [171] Frank A. Momany. Determination of partial atomic charges from ab initio molecular electrostatic potentials. application to formamide, methanol, and formic acid. *The Journal of Physical Chemistry*, 82(5) :592–601, 1978. doi:10.1021/j100494a019.
- [172] S. R. Cox and D. E. Williams. Representation of the molecular electrostatic potential by a net atomic charge model. *Journal of Computational Chemistry*, 2(3) :304–323, 1981. doi:10.1002/jcc.540020312.
- [173] U. Chandra Singh and Peter A. Kollman. An approach to computing electrostatic charges for molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 5(2) :129–145, 1984. doi:10.1002/jcc.540050204.
- [174] D. Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2) :431–441, 1963. doi:10.1137/0111030.
- [175] M. L. Connolly. Analytical molecular surface calculation. *Journal of Applied Crystallography*, 16(5) :548–558, Oct 1983. doi:10.1107/S0021889883010985.
- [176] et al M. J. Frisch. Gaussian 09 Revision A.02, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT 2016.

- [177] Christopher I. Bayly, Piotr Cieplak, Wendy Cornell, and Peter A. Kollman. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges : the RESP model. *J. Phys. Chem.*, 97(40) :10269–10280, October 1993. doi:10.1021/j100142a004.
- [178] Jonathan W. Essex, Christopher A. Reynolds, and W. Graham Richards. Theoretical determination of partition coefficients. *Journal of the American Chemical Society*, 114(10) :3634–3639, 1992. doi:10.1021/ja00036a009.
- [179] J. C. Slater. Note on hartree’s method. *Physical Review*, 35(2) :210–211, 1930. doi:10.1103/PhysRev.35.210.2.
- [180] Zvonimir B. Maksić and Robert Vianello. How good is koopmans’ approximation? g2(MP2) study of the vertical and adiabatic ionization potentials of some small molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(27) :6515–6520, 2002. doi:10.1021/jp0259059.
- [181] Rodney J. Bartlett. Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra : a step toward predictive quantum chemistry. 93(5) :1697–1708, 1989. doi:10.1021/j100342a008.
- [182] Rodney J. Bartlett. Coupled-cluster theory : AN overview of recent developments. *Modern Electronic Structure Theory*, 2 :1047–1131, 1995. doi:10.1142/9789812832115_0005.
- [183] Jiri Cizek. On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction component in Ursell-type expansion using expansion quantum-field theoretical methods. *The Journal of Chemical Physics*, 45(11) :4256–4266, 1966. doi:10.1063/1.1727484.
- [184] Bjorn O. Roos. The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations. In K. P. Lawley, editor, *Advances in Chemical Physics*, pages 399–445. John Wiley & Sons, Inc., 1987.
- [185] Bjorn O. Roos, Peter R. Taylor, and Per E. M. Sigbahn. A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach. *Chemical Physics*, 48(2) :157–173, 1980. doi:10.1016/0301-0104(80)80045-0.
- [186] Andersson Kerstin, Malmqvist Per Aake, Roos Bjoern O, Sadlej Andrzej J, and Wolinski Krzysztof. Second-order perturbation theory with a casscf reference function. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(2) :5483–5488, 1990. doi:10.1021/j100377a012.

- [187] F. Bloch. Bemerkung zur elektronentheorie des ferromagnetismus und der elektrischen leitfähigkeit. *Zeitschrift für Physik*, 57(7) :545–555, 1929. [doi:10.1007/BF01340281](https://doi.org/10.1007/BF01340281).
- [188] P. a. M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom, 1930.
- [189] Hohenberg P and Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3) :B864–B871, 1964. [doi:10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864).
- [190] Prof Dr Reiner M. Dreizler and Prof Dr Eberhard K. U. Gross. *Basic Formalism for Stationary Non-Relativistic Systems*. Springer Berlin Heidelberg, 1990. ISBN 978-3-642-86107-9 978-3-642-86105-5.
- [191] C. A. Coulson, R. B Mallion, and Brian O’Leary. *Hückel theory for organic chemists*. Academic Press, 1978.
- [192] Jean-Louis Calais. *Quantum Chemistry Workbook : Basic Concepts and Procedures in the Theory of the Electronic Structure of Matter*. John Wiley & Sons, 1994.
- [193] W. Matthew C. Foulkes and Roger Haydock. Tight-binding models and density-functional theory. *Physical Review B*, 39(17) :12520–12536, 1989. [doi:10.1103/PhysRevB.39.12520](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.12520).
- [194] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory : Application to carbon. *Physical Review B*, 51(19) :12947–12957, 1995. [doi:10.1103/PhysRevB.51.12947](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.12947).
- [195] Y. Yang, H. Yu, D. York, Q. Cui, and M. Elstner. Extension of the self-consistent-charge density-functional tight-binding method : Third-order expansion of the density functional theory total energy and introduction of a modified effective coulomb interaction. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(42) :10861–10873, 2007. [doi:10.1021/jp074167r](https://doi.org/10.1021/jp074167r).
- [196] Mathias Rapacioli, Fernand Spiegelman, Dahbia Talbi, Tzonka Mineva, Annick Goursot, Thomas Heine, and Gotthard Seifert. Correction for dispersion and coulombic interactions in molecular clusters with density functional derived methods : Application to polycyclic aromatic hydrocarbon clusters. *J. Chem. Phys.*, 130 :244304–10, 2009.
- [197] H. Eschrig and I. Bergert. An optimized lcao version for band structure calculations application to copper. *physica status solidi (b)*, 90(2) :621–628, 1978. [doi:10.1002/pssb.2220900221](https://doi.org/10.1002/pssb.2220900221).

- [198] Qin Wu and Troy Van Voorhis. Extracting electron transfer coupling elements from constrained density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 125(16), 2006. doi:10.1063/1.2360263.
- [199] Qin Wu and Troy Van Voorhis. Configuration interaction based on constrained density functional theory : A multireference method. *The Journal of Chemical Physics*, 127(16) :164119, 2007. doi:10.1063/1.2800022.
- [200] Aurélien de la Lande and Dennis R. Salahub. Derivation of interpretative models for long range electron transfer from constrained density functional theory. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 943(1) :115–120, 2010. doi:10.1016/j.theochem.2009.11.012.
- [201] Mathias Rapacioli, Aude Simon, Léo Dontot, and Fernand Spiegelman. Extensions of DFTB to investigate molecular complexes and clusters. *physica status solidi (b)*, 249(2) :245–258, 2012. doi:10.1002/pssb.201100615.
- [202] Per-Olov Lowdin. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 18(3) :365–375, 1950. doi:10.1063/1.1747632.
- [203] A.D. Becke. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 88(4) :2547–2553, 1988. doi:10.1063/1.454033.
- [204] Qin Wu and Troy Van Voorhis. Constrained density functional theory and its application in long-range electron transfer. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2(3) :765–774, 2006. doi:10.1021/ct0503163.
- [205] Victor Polo, Jürgen Gräfenstein, Elfi Kraka, and Dieter Cremer. Long-range and short-range coulomb correlation effects as simulated by hartree-fock, local density approximation, and generalized gradient approximation exchange functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 109(1) :22–35, 2003. doi:10.1007/s00214-002-0398-y.
- [206] Erich Goll, Hans-Joachim Werner, and Hermann Stoll. Short-range density functionals in combination with local long-range ab initio methods : Application to non-bonded complexes. *Chemical Physics*, 346(1) :257–265, 2008. doi:10.1016/j.chemphys.2008.01.038.

- [207] A. McKellar. Evidence for the molecular origin of some hitherto unidentified interstellar lines. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 52(307) :187, 1940. [doi:10.1086/125159](https://doi.org/10.1086/125159).
- [208] James W. Simmons. Microwave spectrum and molecular constants of hydrogen cyanide. *Physical Review*, 77(1) :77–79, 1950. [doi:10.1103/PhysRev.77.77](https://doi.org/10.1103/PhysRev.77.77).
- [209] A. V. Nikitin, B. M. Krishna, M. Rey, S. A. Tashkun, and VI. G. Tyuterev. Methane high-temperature partition function from contact transformations and variational calculations. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 167 :53–63, 2015. [doi:10.1016/j.jqsrt.2015.08.004](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2015.08.004).
- [210] H.-D. Meyer, U. Manthe, and L.S. Cederbaum. The multi-configurational time-dependent hartree approach. *Chemical Physics Letters*, 165(1) :73–78, 1990. [doi:10.1016/0009-2614\(90\)87014-I](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)87014-I).
- [211] M.H. Beck, A. Jäckle, G.A. Worth, and H.-D. Meyer. The multiconfiguration time-dependent hartree (MCTDH) method : A highly efficient algorithm for propagating wavepackets. *Physics Report*, 324(1) :1–105, 2000. [doi:10.1016/S0370-1573\(99\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(99)00047-2).
- [212] Loup Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, 159(1) :98–103, 1967. [doi:10.1103/PhysRev.159.98](https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98).
- [213] William C. Swope, Hans C. Andersen, Peter H. Berens, and Kent R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1) :637–649, 1982. [doi:10.1063/1.442716](https://doi.org/10.1063/1.442716).
- [214] Hans C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4) :2384–2393, 1980. [doi:10.1063/1.439486](https://doi.org/10.1063/1.439486).
- [215] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8) :3684–3690, October 1984. [doi:10.1063/1.448118](https://doi.org/10.1063/1.448118).
- [216] Shuichi Nosé and M.I. Klein. Constant pressure molecular dynamics for molecular systems. *Molecular Physics*, 50(5) :1055–1076, 1983. [doi:10.1080/00268978300102851](https://doi.org/10.1080/00268978300102851).

- [217] null Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review. A, General Physics*, 31(3) :1695–1697, 1985.
- [218] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, reprint edition edition, 1989. ISBN 978-0-19-855645-9.
- [219] L. V. Woodcock. Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salts. *Chemical Physics Letters*, 10(3) :257–261, 1971. doi:10.1016/0009-2614(71)80281-6.
- [220] Giovanni Bussi, Davide Donadio, and Michele Parrinello. Canonical sampling through velocity-rescaling. *The Journal of Chemical Physics*, 126(1) :014101, 2007. doi:10.1063/1.2408420.
- [221] Michael L. KleinMark Tuckerman Glenn J. martyna. Nosé–hoover chains : The canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 97(4) :2635–2643, 1992. doi:10.1063/1.463940.
- [222] Robert H. Swendsen. Replica monte carlo simulation of spin-glasses. *Physical Review Letters*, 57(21) :2607–2609, 1986. doi:10.1103/PhysRevLett.57.2607.
- [223] Ulrich H. E. Hansmann and Yuko Okamoto. Prediction of peptide conformation by multicanonical algorithm : New approach to the multiple-minima problem. *Journal of Computational Chemistry*, 14(11) :1333–1338, 1993. doi:10.1002/jcc.540141110.
- [224] Yuji Sugita and Yuko Okamoto. Replica-exchange molecular dynamics method for protein folding. *Chemical Physics Letters*, 314(1) :141–151, 1999. doi:10.1016/S0009-2614(99)01123-9.
- [225] Yuji Sugita and Yuko Okamoto. Replica-exchange multicanonical algorithm and multicanonical replica-exchange method for simulating systems with rough energy landscape. *Chemical Physics Letters*, 329(3) :261–270, 2000. doi:10.1016/S0009-2614(00)00999-4.
- [226] Boris A. Rosenfeld and Hardy Grant. *A History of Non-Euclidean Geometry*. Springer, 1988 edition edition, 1988. ISBN 978-0-387-96458-4.
- [227] Professor Sir William Rowan Hamilton LL.D. XXII. on quaternions ; or on a new system of imaginaries in algebra. *Philosophical Magazine Series 3*, 29(192) :113–122, 1846. doi:10.1080/14786444608645590.

- [228] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. Van Gunsteren, A. Dinola, and J.R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8) :3684–3690, 1984.
- [229] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals : A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics*, 52(12) :7182–7190, 1981. [doi:10.1063/1.328693](https://doi.org/10.1063/1.328693).
- [230] S. Nosé and M.L. Klein. Constant pressure molecular dynamics for molecular systems. *Molecular Physics*, 50(5) :1055–1076, 1983. [doi:10.1080/00268978300102851](https://doi.org/10.1080/00268978300102851).
- [231] Peter J. Steinbach and Bernard R. Brooks. New spherical-cutoff methods for long-range forces in macromolecular simulation. *Journal of Computational Chemistry*, 15(7) :667–683, 1994. [doi:10.1002/jcc.540150702](https://doi.org/10.1002/jcc.540150702).
- [232] Martin Karplus Charles L. Brooks III, B. Montgomery Pettitt. Structural and energetic effects of truncating long ranged interactions in ionic and polar fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 83(11) :5897–5908, 1985. [doi:10.1063/1.449621](https://doi.org/10.1063/1.449621).
- [233] Hans C. Andersen per Linse. Truncation of coulombic interactions in computer simulations of liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 85(5) :3027–3041, 1986. [doi:10.1063/1.451011](https://doi.org/10.1063/1.451011).
- [234] S. W. de Leeuw, J. W. Perram, and E. R. Smith. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. i. lattice sums and dielectric constants. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 373(1752) :27–56, 1980. [doi:10.1098/rspa.1980.0135](https://doi.org/10.1098/rspa.1980.0135).
- [235] Lee Pedersen Tom Darden, Darrin York. Particle mesh ewald : An $n \cdot \log \log n$ method for ewald sums in large systems. *The Journal of Chemical Physics*, 98(12) :10089–10092, 1993. [doi:10.1063/1.464397](https://doi.org/10.1063/1.464397).
- [236] J. L. F. Abascal and C. Vega. A general purpose model for the condensed phases of water : TIP4p/2005. *The Journal of Chemical Physics*, 123(23) :234505, December 2005. [doi:10.1063/1.2121687](https://doi.org/10.1063/1.2121687).
- [237] Scott Habershon, David E. Manolopoulos, Thomas E. Markland, and Thomas F. Miller III. Ring-polymer molecular dynamics : Quantum effects in chemical dynamics from

- classical trajectories in an extended phase space. *Annual Review of Physical Chemistry*, 64(1) :387–413, 2013. doi:10.1146/annurev-physchem-040412-110122.
- [238] Gregory A. Voth Seogkoo Jang, Anton V Sinitskiy. Can the ring polymer molecular dynamics method be interpreted as real time quantum dynamics? *The Journal of Chemical Physics*, 140(15) :154103, 2014. doi:10.1063/1.4870717.
- [239] B J Berne and {and} D. Thirumalai. On the simulation of quantum systems : Path integral methods. *Annual Review of Physical Chemistry*, 37(1) :401–424, 1986. doi:10.1146/annurev.pc.37.100186.002153.
- [240] J. D. Doll, David L. Freeman, and Thomas L. Beck. Equilibrium and dynamical fourier path integral methods. In I. Prigogine and Stuart A. Rice, editors, *Advances in Chemical Physics*, pages 61–127. John Wiley & Sons, Inc., 1990.
- [241] Richard P. Feynman and A. R. Hibbs. *Quantum Mechanics and Path Integrals : Emended Edition*. Dover Publications Inc., 2010. ISBN 978-0-486-47722-0.
- [242] John Kirkwood. Statistical mechanics of fluid mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 3(5) :300–313, 1935. doi:10.1063/1.1749657.
- [243] Michael R. Shirts, Jed W. Pitner, William C. Swope, and Vijay S. Pande. Extremely precise free energy calculations of amino acid side chain analogs : Comparison of common molecular mechanics force fields for proteins. *The Journal of Chemical Physics*, 119(11) :5740–5761, 2003. doi:10.1063/1.1587119.
- [244] C. H. Bennett. Efficient estimation of free energy differences from monte carlo data. *Journal of Computational Physics*, 22 :245–268, 1976. doi:10.1016/0021-9991(76)90078-4.
- [245] Anita de Ruiter, Stefan Boresch, and Chris Oostenbrink. Comparison of thermodynamic integration and bennett acceptance ratio for calculating relative protein-ligand binding free energies. *Journal of Computational Chemistry*, 34(12) :1024–1034, 2013. doi:10.1002/jcc.23229.
- [246] Stefan Bruckner and Stefan Boresch. Efficiency of alchemical free energy simulations. i. a practical comparison of the exponential formula, thermodynamic integration, and

- bennett's acceptance ratio method. *Journal of Computational Chemistry*, 32(7) :1303–1319, 2011. doi:10.1002/jcc.21713.
- [247] Ivan Gladich, Alena Habartová, and Martina Roeselová. Adsorption, mobility, and self-association of naphthalene and 1-methylnaphthalene at the water-vapor interface. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(6) :1052–1066, 2014. doi:10.1021/jp408977b.
- [248] Donald Allan McQuarrie. *Statistical Mechanics*. University Science Books, 1st edition edition, 2000. ISBN 978-1-891389-15-3.
- [249] Bertrand Guillot. A molecular dynamics study of the far infrared spectrum of liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 95(3) :1543–1551, 1991. doi:10.1063/1.461069.
- [250] Marie-Pierre Gageot and Michiel Sprik. Ab initio molecular dynamics computation of the infrared spectrum of aqueous uracil. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(38) :10344–10358, 2003. doi:10.1021/jp034788u.
- [251] Rafael Ramirez, Telesforo Lopez-Ciudad, Padma Kumar P, and Dominik Marx. Quantum corrections to classical time-correlation functions : Hydrogen bonding and anharmonic floppy modes. *The Journal of Chemical Physics*, 2004. doi:10.1063/1.1774986.
- [252] Baptiste Joalland. Coordination du silicium aux hydrocarbures aromatiques polycycliques : modélisations et expériences dans les conditions du milieu interstellaire, 2011.
- [253] C. E. Shannon. Communication in the presence of noise. *Proceedings of the IRE*, 37(1) :10–21, 1949. doi:10.1109/JRPROC.1949.232969.
- [254] M. R. Hestenes and E. Stiefel. Methods of conjugate gradients for solving linear systems. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1952.
- [255] Christopher Roberts Freddy F. Guimaraes, Jadson C. Belchior L. Johnston. Global optimization analysis of water clusters (H₂O)_n (11≤n≤13) through a genetic evolutionary approach. *The Journal of Chemical Physics*, 116(19) :8327–8333, 2002. doi:10.1063/1.1471240.
- [256] H. Soh, Y. S. Ong, Q. C. Nguyen, Q. H. Nguyen, M. S. Habibullah, T. Hung, and J. L. Kuo. Discovering unique, low-energy pure water isomers : Memetic exploration, optimization,

- and landscape analysis. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 14(3) :419–437, 2010. doi:10.1109/TEVC.2009.2033584.
- [257] Nazim Dugan and Sakir Erkok. Genetic algorithms in application to the geometry optimization of nanoparticles (PDF download available), 2017.
- [258] C. J. Tainter, L. Shi, and J. L. Skinner. Structure and OH-stretch spectroscopy of low- and high-density amorphous ices. *The Journal of Chemical Physics*, 140(13) :134503, April 2014. doi:10.1063/1.4869293.
- [259] M.J. Abraham, D. Van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, , and the GROMACS development team. Gromacs user manual version 5.0.3, <http://www.gromacs.org/>. 2014.
- [260] Tom Darden, Darrin York, and Lee Pedersen. Particle mesh Ewald : An N^2 method for Ewald sums in large systems. *The Journal of Chemical Physics*, 98(12) :10089–10092, June 1993. doi:10.1063/1.464397.
- [261] O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley. 'Melting ice' I at 77 K and 10 kbar : a new method of making amorphous solids. *Nature*, 310(5976) :393–395, August 1984. doi:10.1038/310393a0.
- [262] Thomas Loerting, Marion Bauer, Ingrid Kohl, Katrin Watschinger, Katrin Winkel, and Erwin Mayer. Cryoflotation : Densities of amorphous and crystalline ices. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(48) :14167–14175, 2011. doi:10.1021/jp204752w.
- [263] A. H. Narten, C. G. Venkatesh, and S. A. Rice. Diffraction pattern and structure of amorphous solid water at 10 and 77 K. *The Journal of Chemical Physics*, 64(3) :1106–1121, 1976. doi:10.1063/1.432298.
- [264] J. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, A. Soper, and D. Bowron. Structures of High and Low Density Amorphous Ice by Neutron Diffraction. *Physical Review Letters*, 88(22) :225503, May 2002. doi:10.1103/PhysRevLett.88.225503.
- [265] Carlos P. Herrero and Rafael Ramírez. High-density amorphous ice : A path-integral simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 137(10) :104505, 2012. doi:10.1063/1.4750027.
- [266] L. Hernandez de la Pena, M. S. Gulam Razul, and P. G. Kusalik. Quantum effects in ice Ih. 123(14) :144506, 2005. doi:10.1063/1.2049283.

- [267] A. Marco Saitta, Thierry Strassle, and Stefan Klotz. Structural properties of the amorphous ices : an analysis in terms of distance-ranked neighbors and angular correlations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(8) :3595–3603, 2006. doi:10.1021/jp054837y.
- [268] Vaclav Vins, David Celný, Barbora Planková, Tomas Nemec, Michal Duska, and Jan Hruby. Molecular simulations of the vapor-liquid phase interfaces of pure water modeled with the SPC/E and the TIP4P/2005 molecular models. *EPJ Web of Conferences*, 114 :02136, 2016. doi:10.1051/epjconf/201611402136.
- [269] C. Vega, J. L. F. Abascal, M. M. Conde, and J. L. Aragones. What ice can teach us about water interactions : a critical comparison of the performance of different water models. *Faraday Discussions*, 141(0) :251–276, 2008. doi:10.1039/B805531A.
- [270] Guillaume Lamoureux, Edward Harder, Igor V. Vorobyov, Benoît Roux, and Alexander D. MacKerell. A polarizable model of water for molecular dynamics simulations of biomolecules. *Chemical Physics Letters*, 418(1) :245–249, 2006. doi:10.1016/j.cplett.2005.10.135.
- [271] Aldi Asmadi, Tom Kirchner, Wael Abdallah, Maxim V. Fedorov, and Mikhail R. Stukan. Influence of the drude charge value on the performance of polarisable water model : A test for microscopic and macroscopic parameters. *Journal of Molecular Liquids*, 188 :245–251, 2013. doi:10.1016/j.molliq.2013.09.026.
- [272] William L. Jorgensen, Jayaraman Chandrasekhar, Jeffry D. Madura, Roger W. Impey, and Michael L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79(2) :926–935, 1983. doi:10.1063/1.445869.
- [273] Guillaume Lamoureux, Alexander D. MacKerell, and Benoit Roux. A simple polarizable model of water based on classical drude oscillators. *The Journal of Chemical Physics*, 119(10) :5185–5197, 2003. doi:10.1063/1.1598191.
- [274] A. K. Soper. The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa. *Chemical Physics*, 258(2) :121–137, 2000. doi:10.1016/S0301-0104(00)00179-8.
- [275] Ivan Gladich and Martina Roeselová. Comparison of selected polarizable and nonpolarizable water models in molecular dynamics simulations of ice ih. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(32) :11371–11385, 2012. doi:10.1039/C2CP41497J.

- [276] Berhane Temelso, Kaye A. Archer, and George C. Shields. Benchmark structures and binding energies of small water clusters with anharmonicity corrections. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(43) :12034–12046, 2011. doi:10.1021/jp2069489.
- [277] Robert Vacha, Pavel Jungwirth, Jing Chen, and Kalliat Valsaraj. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons at the air-water interface : Molecular dynamics simulations and experimental atmospheric observations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(38) :4461–4467, September 2006. doi:10.1039/B610253K.
- [278] Lijiang Yang, Chun-hu Tan, Meng-Juei Hsieh, Junmei Wang, Yong Duan, Piotr Cieplak, James Caldwell, Peter A. Kollman, and Ray Luo. New-Generation Amber United-Atom Force Field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(26) :13166–13176, July 2006. doi:10.1021/jp060163v.
- [279] Junmei Wang, Romain M. Wolf, James W. Caldwell, Peter A. Kollman, and David A. Case. Development and testing of a general amber force field. *J. Comput. Chem.*, 25(9) :1157–1174, July 2004. doi:10.1002/jcc.20035.
- [280] Christopher I. Bayly, Piotr Cieplak, Wendy Cornell, and Peter A. Kollman. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges : the RESP model. *J. Phys. Chem.*, 97(40) :10269–10280, October 1993. doi:10.1021/j100142a004.
- [281] Kollman P. A. Wang J., Wang W. Automatic atom type and bond type perception in molecular mechanical calculations. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 25(25) :247260, 2006.
- [282] Chr. Møller and M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.*, 46 :618–622, Oct 1934. doi:10.1103/PhysRev.46.618.
- [283] Maurizio Cossi, Vincenzo Barone, Roberto Cammi, and Jacopo Tomasi. Ab initio study of solvated molecules : a new implementation of the polarizable continuum model. *Chemical Physics Letters*, 255(4) :327–335, 1996. doi:10.1016/0009-2614(96)00349-1.
- [284] Peifeng Su and Hui Li. Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions. doi:10.1063/1.3159673.

- [285] Jochen S. Hub, Bert L. de Groot, and David van der Spoel. g_wham-a free weighted histogram analysis implementation including robust error and autocorrelation estimates. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6(12) :3713–3720, 2010. doi:10.1021/ct100494z.
- [286] Peter Atkins and Julio de Paula. *Physical Chemistry, 9th Edition*. W. H. Freeman, 9th edition edition, 2009. ISBN 978-1-4292-1812-2.
- [287] Karina Shimizu, Margarida F. Costa Gomes, Agílio A. H. Pádua, Luís Paulo N. Rebelo, and José N. Canongia Lopes. On the role of the dipole and quadrupole moments of aromatic compounds in the solvation by ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(29) :9894–9900, 2009. doi:10.1021/jp903556q.
- [288] Sander,R. Compilation of henry s law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry, version 3. <http://www.henrys-law.org>, 1999.
- [289] John W. Eaton, David Bateman, Soren Hauberg, , and Rik Wehbring. *GNU Octave version 3.8.1 manual : a high-level interactive language for numerical computations*. CreateSpace Independent Publishing Platform, 2014. ISBN 1441413006.
- [290] T. Heine, M. Rapacioli, S. Patchkovskii, J. Frenzel, A. Koster, P. Calaminici, H. A. Duarte, S. Escalante, R. Flores-Moreno, A. Goursot, J. Reveles, D. Salahub, and A. Vela. *deMonNano*, <http://demon-nano.ups-tlse.fr/>, 2009.
- [291] Mathias Rapacioli, Aude Simon, Leo Dontot, and Fernand Spiegelman. Extensions of DFTB to investigate molecular complexes and clusters. *Phys. Stat. Sol. B*, 249(2) :245–258, FEB 2012. doi:10.1002/pssb.201100615.
- [292] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B*, 58(11) :7260–7268, Sep 1998. doi:10.1103/PhysRevB.58.7260.
- [293] Aude Simon, Mathias Rapacioli, Joelle Mascetti, and Fernand Spiegelman. Vibrational spectroscopy and molecular dynamics of water monomers and dimers adsorbed on polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(19) :6771–6786, 2012. doi:10.1039/c2cp40321h.

- [294] Aude Simon and Fernand Spiegelman. Water clusters adsorbed on polycyclic aromatic hydrocarbons : Energetics and conformational dynamics. *J. Chem. Phys.*, 138(19), MAY 21 2013. doi:10.1063/1.4805015.
- [295] B. Joalland, M. Rapacioli, A. Simon, C. Joblin, C. J. Marsden, and F. Spiegelman. Molecular dynamics simulations of anharmonic infrared spectra of [SiPAH]+ pi-complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(18) :5846–5854, 2010. doi:10.1021/jp911526n.
- [296] Aude Simon and Fernand Spiegelman. Conformational dynamics and finite-temperature infrared spectra of the water octamer adsorbed on coronene. *Comput. Theor. Chem.*, 1021(SI) :54–61, OCT 1 2013. doi:10.1016/j.comptc.2013.06.023.
- [297] Luiz Fernando L. Oliveira, Jerome Cuny, Maxime Moriniere, Leo Dontot, Aude Simon, Fernand Spiegelman, and Mathias Rapacioli. Phase changes of the water hexamer and octamer in the gas phase and adsorbed on polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(26) :17079–17089, 2015. doi:10.1039/c5cp02099a.
- [298] Aude Simon, Mathias Rapacioli, Joëlle Mascetti, and Fernand Spiegelman. Vibrational spectroscopy and molecular dynamics of water monomers and dimers adsorbed on polycyclic aromatic hydrocarbons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(19) :6771–6786, 2012. doi:10.1039/C2CP40321H.
- [299] A. Simon, J. A. Noble, G. Rouaut, A. Moudens, C. Aupetit, C. Iftner, and J. Mascetti. Formation of coronene : water complexes : FTIR study in argon matrices and theoretical characterisation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(12) :8516–8529, MAR 28 2017. doi:10.1039/c6cp08559h.
- [300] Berhane Temelso, Kaye A. Archer, and George C. Shields. Benchmark structures and binding energies of small water clusters with anharmonicity corrections. *J. Phys. Chem. A*, 115(43) :12034–12046, 2011. doi:10.1021/jp2069489.
- [301] MS Gudipati and LJ Allamandola. Unusual stability of polycyclic aromatic hydrocarbon radical cations in amorphous water ices up to 120 K : Astronomical implications. *Astrophys. J.*, 638(1, 1) :286–292, FEB 10 2006. doi:10.1086/498816.
- [302] S.G. Lias. "ionization energy evaluation" dans le le webbook de chimie NIST la base de données standard de référence NIST numéro 69 Eds. P.J. Linstrom et W.G.

- Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.
doi:10.18434/T4D303.
- [303] Javier Segarra-Martí, Manuela Merchán, and Daniel Roca-Sanjuán. Ab initio determination of the ionization potentials of water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2-6$). *The Journal of Chemical Physics*, 136(24) :244306, 2012. doi:10.1063/1.4730301.
- [304] J. Gräfenstein and D. Cremer. The self-interaction error and the description of non-dynamic electron correlation in density functional theory. *Theo. Chem. Acc. : Theo. Comp. Model.*, 123 :171–182, 2009.
- [305] A. Simon, M. Rapacioli, G. Rouaut, G. Trinquier, and F. X. Gadéa. Dissociation of polycyclic aromatic hydrocarbons : molecular dynamics studies. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 375(2092), 2017. doi:10.1098/rsta.2016.0195.
- [306] Per-Olof Widmark, Per-Åke Malmqvist, and Björn O. Roos. Density matrix averaged atomic natural orbital (ano) basis sets for correlated molecular wave functions. *Theor. Chim. acta*, 77(5) :291–306, 1990. doi:10.1007/BF01120130.
- [307] Francesco Aquilante, Luca De Vico, Nicolas Ferré, Giovanni Ghigo, Per-Åke Malmqvist, Pavel Neogrády, Thomas Bondo Pedersen, Michal Pitoňák, Markus Reiher, Björn O. Roos, Luis Serrano-Andrés, Miroslav Urban, Valera Veryazov, and Roland Lindh. MOLCAS 7 : The next generation. *J. Comput. Chem.*, 31(1) :224–247, 2010. doi:10.1002/jcc.21318.
- [308] Gunnar Karlström, Roland Lindh, Per-Åke Malmqvist, Björn O Roos, Ulf Ryde, Valera Veryazov, Per-Olof Widmark, Maurizio Cossi, Bernd Schimmelpfennig, Pavel Neogradi, and Luis Seijo. MOLCAS : a program package for computational chemistry. *Comput. Mat. Science*, 28(2) :222–239, 10 2003. doi:https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00109-5.
- [309] Valera Veryazov, Per-Olof Widmark, Luis Serrano-Andrés, Roland Lindh, and Björn O. Roos. 2MOLCAS as a development platform for quantum chemistry software. *Int. J. Quantum Chem.*, 100(4) :626–635, 2004. doi:10.1002/qua.20166.
- [310] Kseniia A. Korchagina, Aude Simon, Mathias Rapacioli, Fernand Spiegelman, and Jerome Cuny. Structural Characterization of Sulfur-Containing Water Clusters Using a Density-

- Functional Based Tight-Binding Approach. *J. Phys. Chem. A*, 120(45) :9089–9100, NOV 17 2016. [doi:10.1021/acs.jpca.6b08251](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b08251).
- [311] Divya Sharma, W. M. C. Sameera, Stefan Andersson, Gunnar Nyman, and Martin J. Paterson. Computational study of the interactions between benzene and crystalline ice ih : Ground and excited states. *ChemPhysChem*, 17(24) :4079–4089, 2016. [doi:10.1002/cphc.201600660](https://doi.org/10.1002/cphc.201600660).
- [312] J. D. Thrower, M. P. Collings, F. J. M. Rutten, and M. R. S. McCoustra. Thermal desorption of c_6h_6 from surfaces of astrophysical relevance. *J. Chem. Phys.*, 131(24) :244711, 2009. [doi:10.1063/1.3267634](https://doi.org/10.1063/1.3267634).
- [313] Ryutaro Souda. Interactions of water with pyridine and benzene studied by TOF-SIMS. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(1) :283–288, 2004. [doi:10.1021/jp035996p](https://doi.org/10.1021/jp035996p).
- [314] MS Gudipati and LJ Allamandola. Polycyclic aromatic hydrocarbon ionization energy lowering in water ices. *Astrophys. J.*, 615(2, 2) :L177–L180, NOV 10 2004. [doi:10.1086/426392](https://doi.org/10.1086/426392).
- [315] DE Woon and JY Park. Photoionization of benzene and small polycyclic aromatic hydrocarbons in ultraviolet-processed astrophysical ices : A computational study. *Astrophys. J.*, 607(1, 1) :342–345, MAY 20 2004. [doi:10.1086/383345](https://doi.org/10.1086/383345).
- [316] Takeshi Sato, Takao Tsuneda, and Kimihiko Hirao. A density-functional study on pi-aromatic interaction : Benzene dimer and naphthalene dimer. *The Journal of Chemical Physics*, 123(10) :104307, 2005. [doi:10.1063/1.2011396](https://doi.org/10.1063/1.2011396).

Appendix A

Interaction PAH-PAH supplément

Nous avons indiqué que l'ajout des charges hors plan pour les PAHs permettait de mieux reproduire la MEPS ainsi que l'énergie d'interaction du dimère PAH/eau. Cependant au vu des résultats sur les FEHs nous ne voyons pas de grosse différence entre le modèle SOCPAH et SPAHQ. Nous avons cherché à investiguer un autre avantage de ces charges hors plan par l'étude des dimères de naphthalène. Pour cela nous avons utilisé les configurations extraites de [60] (voir représentation sur la figure A.1). Nous avons effectué une minimisation à partir de chaque géométrie avec les différents modèles. Nous avons tracé les énergies d'interaction des géométries finales sur la figure A.2a et les énergies d'interaction relative à leur minimum sur A.2b. Nous observons que le modèle de charge GOCPAH est le meilleur mis à part la géométrie T-11 qui n'est plus un minimum.

Si l'on se concentre sur certaines configurations (présentées dans [247]), nous observons que de nouveau le modèle GOCPAH est bon. En effet, pour le dimère PAH-eau et PAH-PAH c'est ce jeu de charge qui semble le plus adapté. Les références d'énergies d'interaction sont tirées de [60]. Dans [316] nous trouvons également les références d'énergie d'interaction pour les configurations A,B,C,D, mais les calculs bien qu'améliorant la description de la dispersion semble éloignés pour la configuration C de [60]. Les configurations A,B,C,D correspondent respectivement aux géométries P, C, T, PD de [316]. De même les A,B,C,D,E correspondent aux

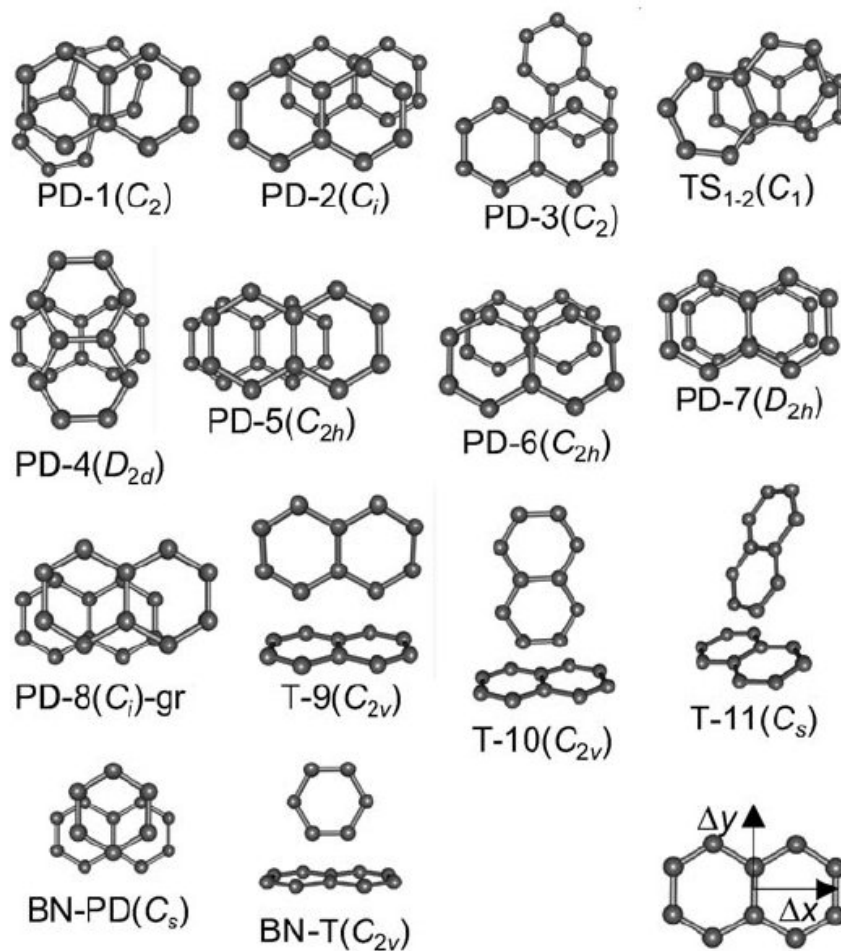
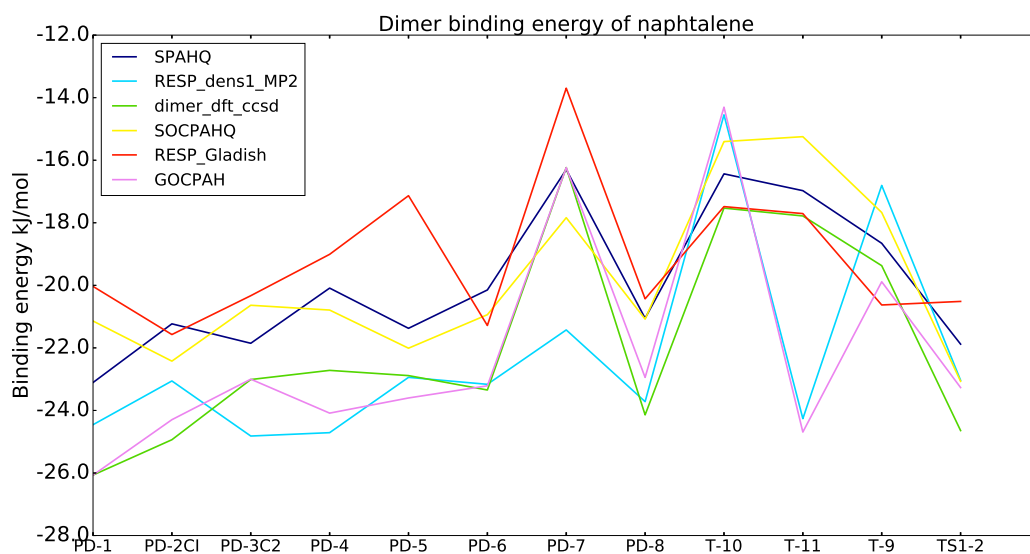
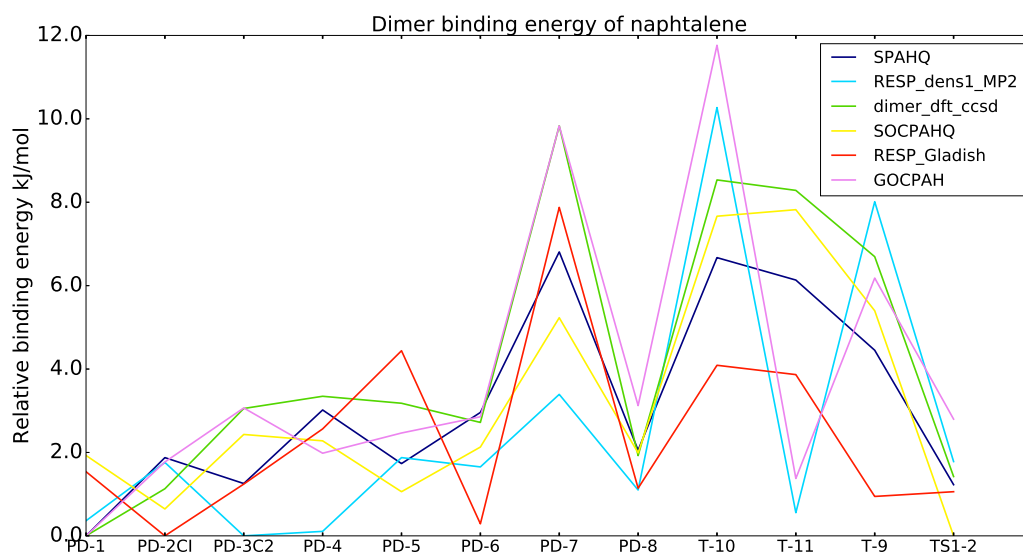


FIGURE A.1 – Dimères de naphthalène extraits de la référence [60].



(a) Énergie des dimères de naphthalène pour toutes les configurations disponibles



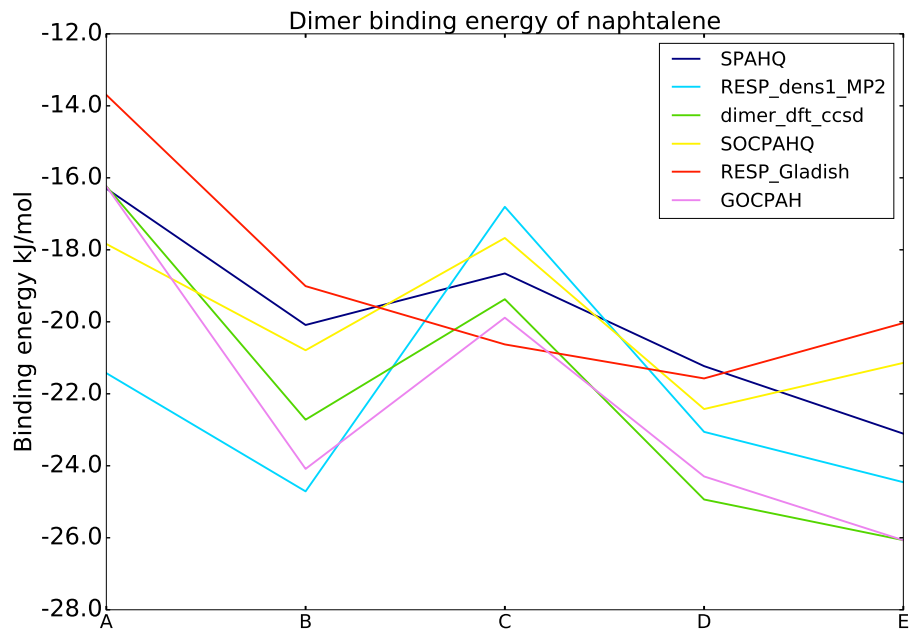
(b) Énergie des dimères de naphthalène relativement au minimum pour toutes les configurations disponibles

FIGURE A.2

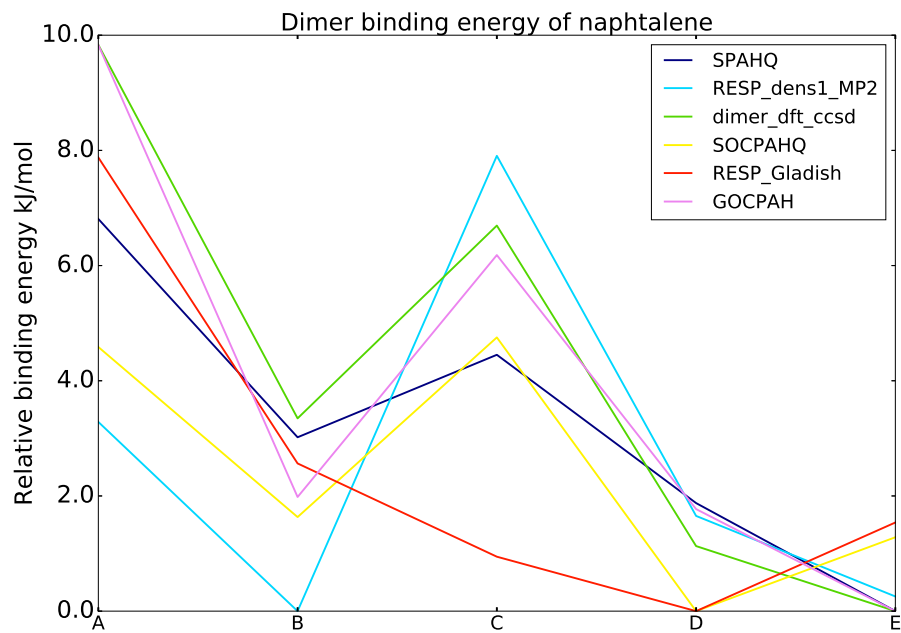
PD7, PD4, T-9, PD2, PD1 de [60]. Si nous reprenons la discussion de [247], nous remarquons que le modèle GOCPAH reproduit en énergie absolue et relative le plus les configurations A,B,C,D,E (dans l'ensemble). Finalement il y a peu de différence entre le modèle SPAHQ et SOCPAHQ. Les charges RESP donnent des résultats proches de GOCPAH, mais le dimère A n'est plus un minimum pour les charges RESP car la configuration change. Il est à noter que nous n'avons pas vérifié les configurations finales de chaque modèle, ce qui explique les oscillations des énergies relativement aux géométries. Il serait ainsi préférable dans la poursuite de ces travaux de classer les géométries finales automatiquement et de les enlever si la géométrie change trop. Nous détecterions également les configurations qui ne sont pas des minima pour le modèle considéré.

Au vu des résultats exposés, nous pensons que l'étude de dimères de PAH avec le modèle GOCPAH est intéressante. Une validation avec d'autres PAH et références ab-initio serait souhaitable. Dans les perspectives, il serait intéressant de tester ce modèle GOCPAH, mais avec l'ajout de site de polarisation et observer l'amélioration ou non de l'habilité à modéliser les dimères de naphthalène, naphthalène/eau et le naphthalène en phase aqueuse (la valeur de la FEH est très mauvaise avec les charges GOCPAH pour le moment). Pour valider l'utilisation du modèle GOCPAH des études sur des cristaux de PAH et leur énergie de cohésion pourrait être menées. Cela donnerait un outil supplémentaire pour discriminer les différents modèles de charge, mais également pour améliorer la transférabilité de ces derniers.

Finalement, comme nous le verrons par la suite, l'étude des charges et la création du modèle GOCPAH n'était pas indispensable pour l'étude de l'interaction PAH/glace. Néanmoins, la méthodologie de minimisation de l'erreur, de l'étude du quadrupôle, ainsi que des FEH à permis de mieux comprendre les différentes manières d'attribution des charges à partir de calcul ab-initio. Nos résultats montrent également qu'il est arbitraire d'ajuster par un paramètre scalaire les charges pour reproduire la FEH du PAH considérée (voir les résultats de [247] pour les énergies des dimer de naphthalène). Il est à noter que pour les fichiers topologiques nous utilisons un paramètre d'exclusion des plus proches voisin de 3 (paramètre standard) et ceci implique une petite déformation du naphthalène sur certaines configurations (comme la PD-7). Si nous augmentons ce paramètre 8 (nous excluons toutes les interactions coulombiennes et de



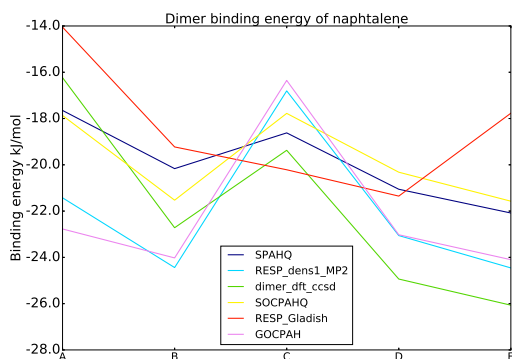
(a) Dimère de naphthalène configuration A,B,C,D,E (ou PD7, PD4, T-9, PD2, PD1).



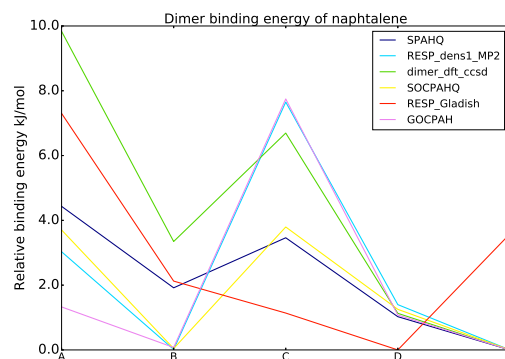
(b) Énergie des dimères de naphthalène relativement au minimum pour les configurations A,B,C,D,E (ou PD7, PD4, T-9, PD2, PD1).

FIGURE A.3 – Les géométries et les énergies de références (dftt/CSSD) sont tirées de [60].

Lennard-Jones au sein de la molécule), nous obtenons ainsi les mêmes énergies A.4 que pour les charges RESP (voir la courbe RESP sur sur les figures A.3). Les interactions coulombiennes et Lennard Jones vont influencer la répartition de ces différents conformères. La difficulté de ces interactions provient principalement de faibles écarts d'énergie entre les différentes conformations. Nous reportons ci-après les résultats des énergies d'interaction lorsque nous excluons toutes les interactions internes de Lennard-Jones et coulombienne pour tout les modèles de charges. Nous observons ainsi que les modèle GOCPAH et RESP ont des énergies très proches, ce modèle GOCPAH n'améliorerait finalement pas les interactions PAH/PAH. La contribution certaine de cette étude est qu'il vaut mieux imposer le quadrupôle directement dans la fonction coût pour la détermination des charges qu' a posteriori par un coefficient multiplicateur. Il conviendrait à l'avenir d'analyser la portée des interactions exclues au sein de la molécule et son implication sur la courbe d'énergie intramoléculaire de rotation des angles et dièdres des hydrogènes par exemple, afin de pouvoir l'ajuster. L'implication est nulle sur les énergies d'interaction PAH/glace (mêmes énergies pour chaque trajectoire), mais il est nécessaire d'éviter le maximum de biais de calcul lorsque cela est possible.



(a) Dimère de naphthalène configuration A,B,C,D,E (ou PD7, PD4, T-9, PD2, PD1).



(b) Dimère de naphthalène avec toutes les configurations

FIGURE A.4 – Les géométries et les énergies de références (dftt/CSSD) sont tirées de [60]. Les modèles GOCPAH et SOPAHQ excluent toutes les interactions coulombiennes et Lennard-Jones au sein de la molécule.

Appendix B

Distribution des angles O-O-O

Dans les simulations, les données de [258] sont correctement reproduites en ce qui concerne les distributions angulaires des glaces pour l'angle O-O-O (fig B.1). Pour calculer l'angle, la décomposition suivante est effectuée :

- un oxygène nommé O_s est sélectionné
- les 4 atomes d'oxygène autour de O_s sont également sélectionnés
- tous les angles O- O_s -O possibles (six) sont calculés
- la procédure est recommencée avec tous les autres O_s et ainsi une distribution à partir des trajectoires est construite.

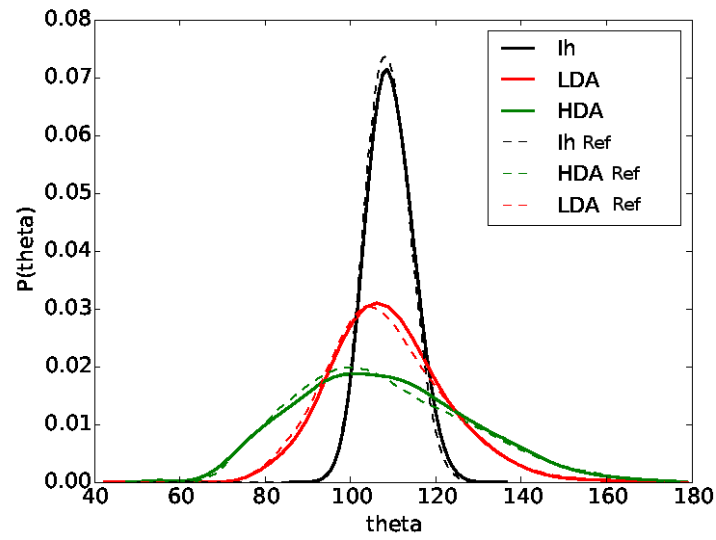
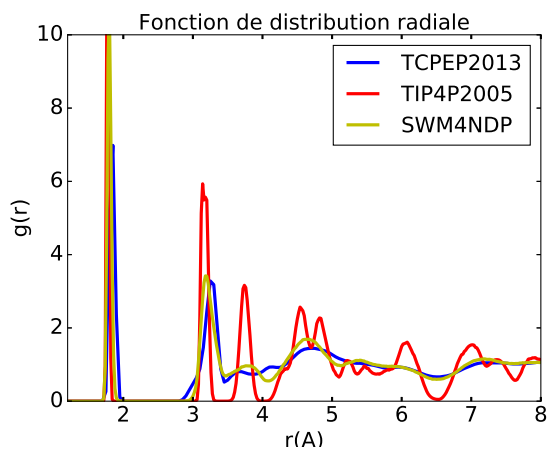


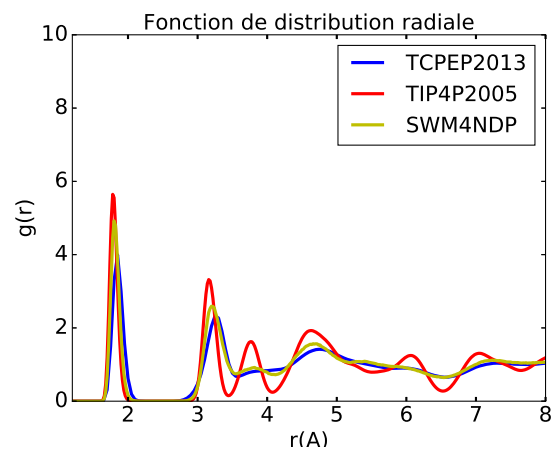
FIGURE B.1 – Distributions des angles O-O-O pour les glaces Ih,LDA,HDA superposées aux données de [258].

Appendix C

RDFs pour les glaces hexagonales avec les potentiels TIP4P/2005, TCPEP/2013, SWM4-NDP

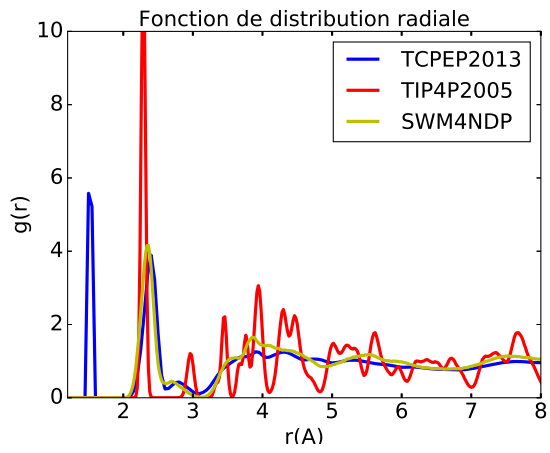


(a) RDF O-H dans l'ensemble NVT à 5K

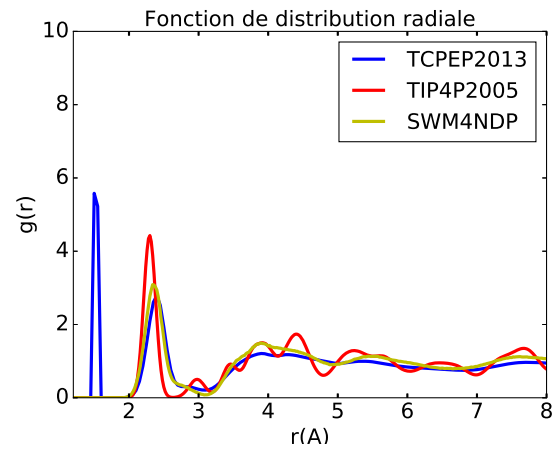


(b) RDF O-H dans l'ensemble NVT à 77K

FIGURE C.1 – Comparaison des RDFs O-H pour différents modèles.



(a) RDF H-H dans l'ensemble NVT à 5K



(b) RDF H-H dans l'ensemble NVT à 77K

FIGURE C.2 – Comparaison des RDFs H-H pour différents modèles

Appendix D

Agrégats d'eau utilisés

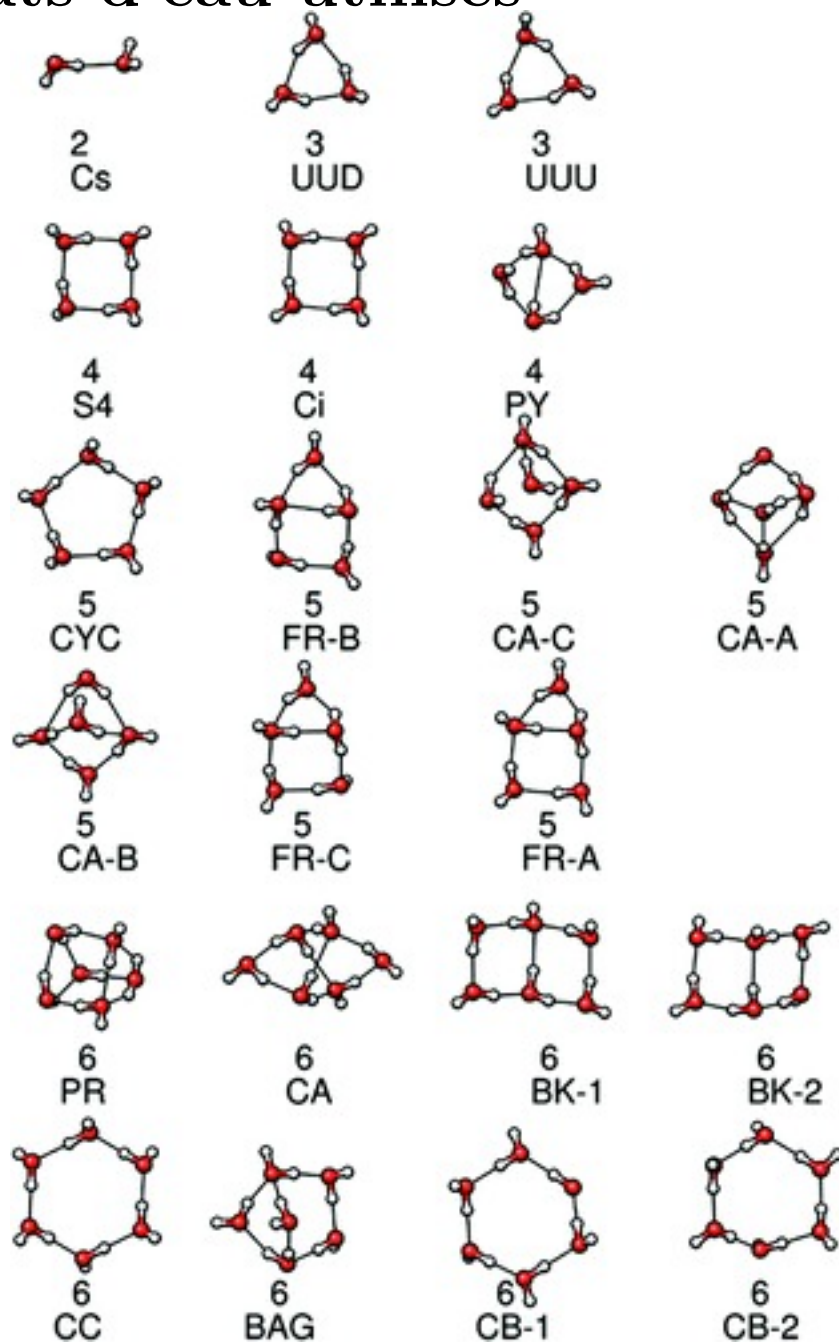


FIGURE D.1 – Représentation d'agrégats d'eau utilisés du dimère à l'hexamère. La figure est extraite de [276].

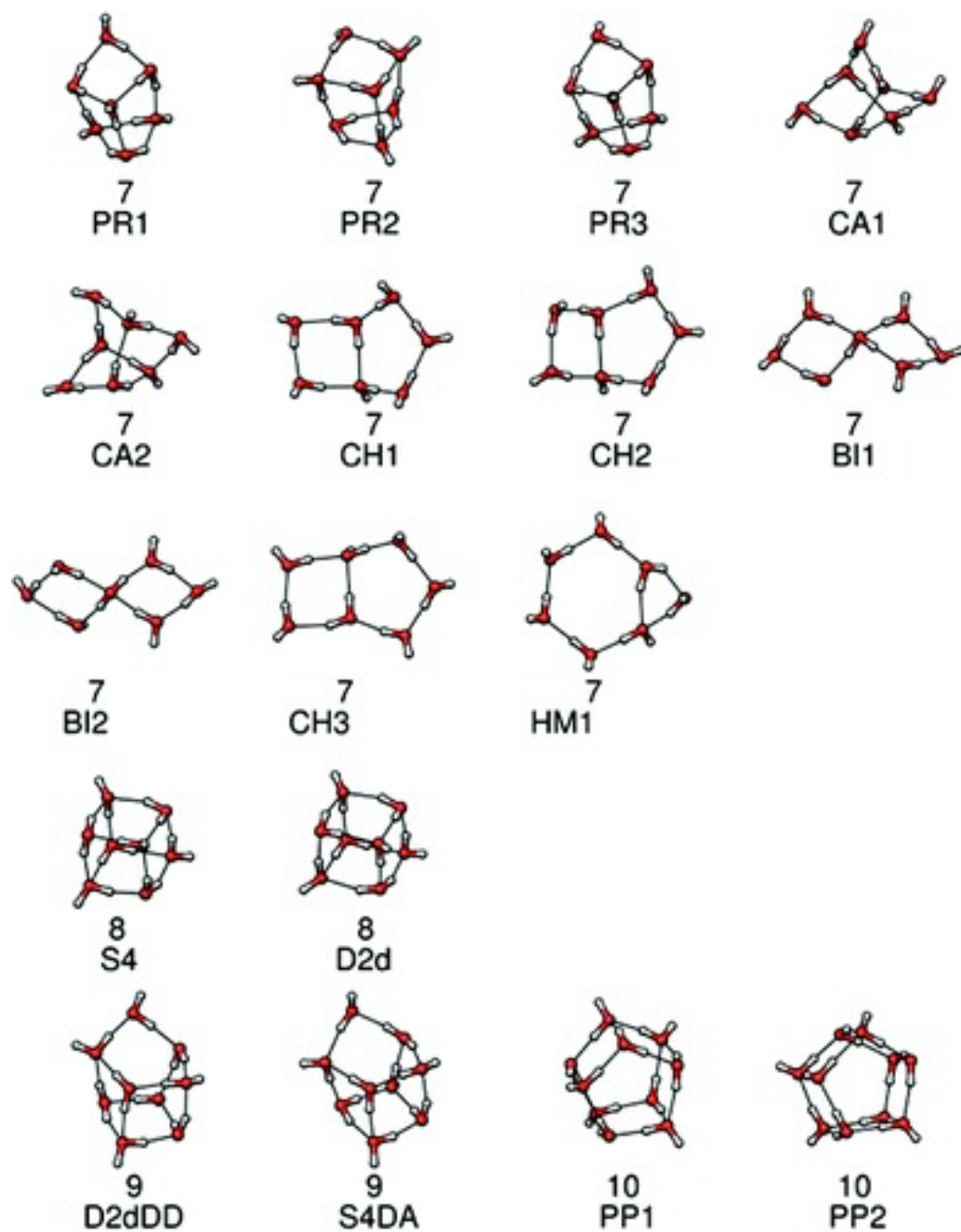


FIGURE D.2 – Représentation d'agrégats d'eau utilisés de l'heptamère au décimère. La figure est extraite de [276].

Appendix E

Analyses supplémentaires des SEPI

Pour appuyer les interprétations sur la forme de la SEPI suivant les couples PAH-glace, nous avons calculé la transformé de fourrier 2D spatial de l'énergie d'interaction. Nous avons vérifié que la composante zéro de notre signal correspond à la moyenne de l'interaction pour toute la surface. Nous avons les moyennes de -80.8 kJ/mol puis -66.9 kJ/mol pour respectivement le coronène sur de la glace Ih et amorphe et de -28.9 kJ/mol pour le benzène sur le glace amorphe ou hexagonale. Ce résultat nous indique que l'on s'attend à une différence d'adsorption d'une monocouche de PAH pour ceux plus gros que les benzènes. La principale différence entre les deux glaces vient des composantes hautes fréquences (qui représente une variation spatiale sur de petites longueurs). En effet, la glace amorphe a des contributions hautes fréquences plus importantes, même si elles semblent petites, la somme de toutes ces dernières implique le caractère "rugueux" de la surface amorphe. Nous pouvons l'observer sur la figure avec un contraste élevé (la saturation de la barre des couleurs l'est pour des petites variations d'énergie). Sur les figures [E.1](#) ce sont les modules des coefficients complexes qui sont représentés.

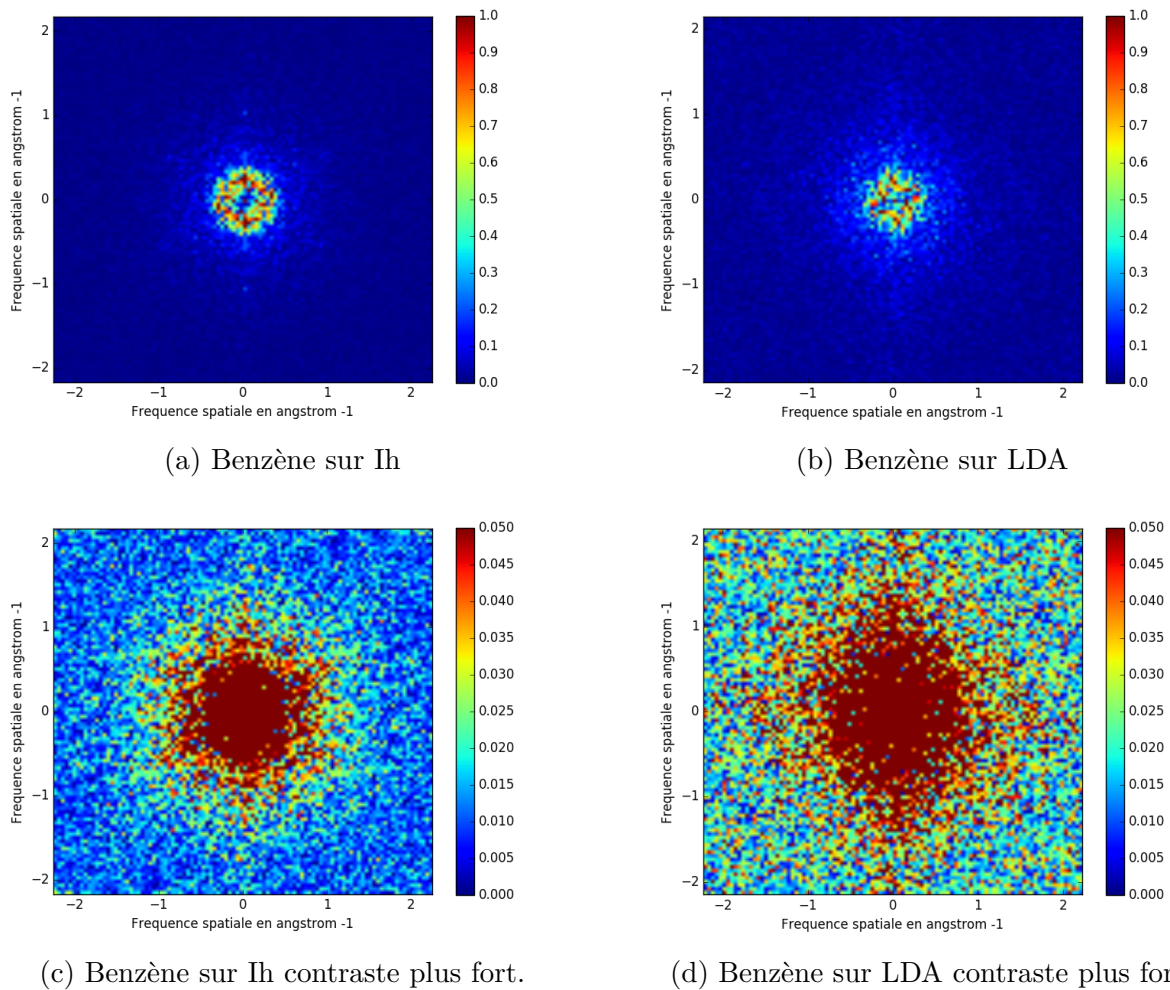
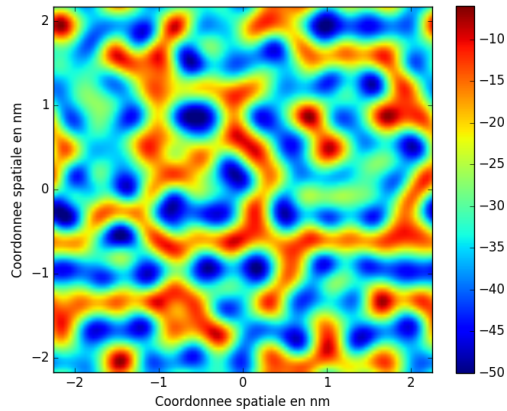
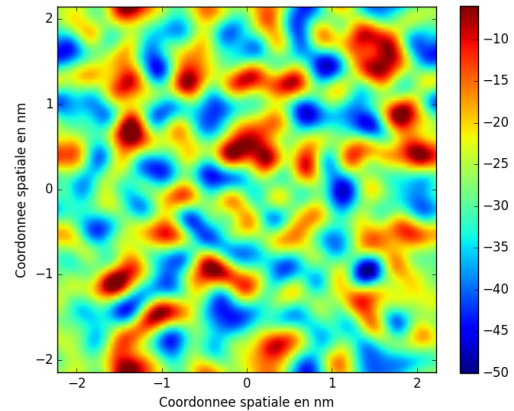


FIGURE E.1 – Valeurs des modules des coefficients complexes de la transformée de Fourier de la SEPI. Les valeurs ces barres de couleurs sont en kJ/mol.

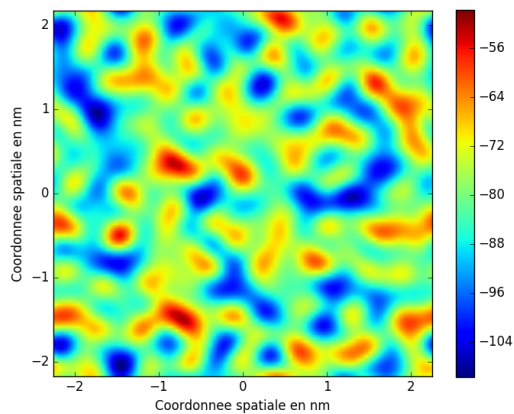
Si l'on coupe les hautes fréquences (pour $f > f_{\max}/10$, ce qui correspond à un cercle de rayon une demi-graduation sur les figures E.1 centrées à zéro) en effectuant une transforme de fourrier inverse nous obtenons une image moins bruitée E.2. Les interprétations sont alors plus aisées. L'on observe que le bruit enlevé l'est principalement pour les glaces amorphes. Avec ces images qui ont le même gradient de couleur pour le même PAH, nous observons que le benzène pourra avoir une bonne mobilité sur la glace hexagonale, tandis que pour le coronène il apparait clairement que les puits sur la glace amorphe sont plus étendus. Le bruit enlevé à des contributions énergétiques faibles (faible barrière comme on peut l'observer sur la figure E.1d et E.1c). En effet avec le filtrage nous retrouvons les puits et barrières, mais ceux-ci sont lissés.



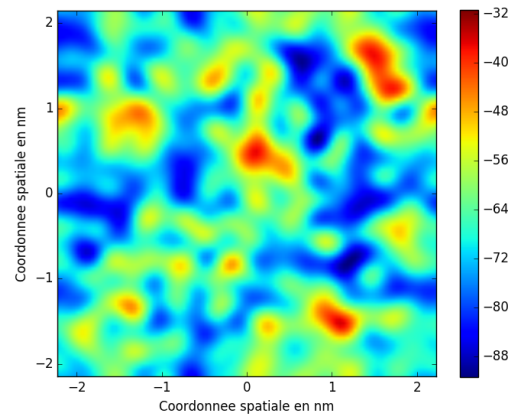
(a) Benzène sur de la glace hexagonale.



(b) Benzène sur de la glace amorphe LDA.



(c) Coronène sur de la glace hexagonale.



(d) Coronène sur de la glace amorphe.

FIGURE E.2 – Surface d'énergie potentielle d'interaction (kJ/mol) avec les fréquences coupées pour $f > f_{\text{max}}/10$.

Appendix F

Dangling OH suppléments

Les spectres différentiels moyens des systèmes PAH/glace pour la glace LDA et Ih. Les lorentziennes ont une largeur de 5cm^{-1} afin d'avoir un spectre lissé. Dans ce cas il est plus difficile de clairement observer les différences entre les PAH et les surfaces. La conclusion est que le coronène en interaction avec de la glace hexagonale a une intensité de bande dangling-OH/PAH plus grande que pour l'antracène et le pyrène. En effet le coronène a une surface plus grande et est en interaction avec plus de dangling. Comme pour la glace amorphe le nombre de dangling-OH par unité de surface est faible, le coronène n'interagit pas avec beaucoup plus que pour les autres PAH avec les liaisons pendantes.

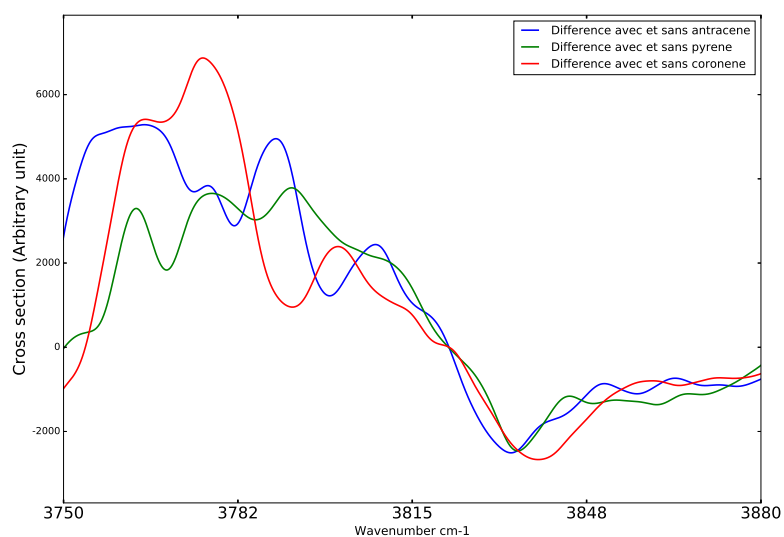


FIGURE F.1 – Spectre différentiel pour l’anthracène, le pyrène et le coronène adsorbés sur de la glace LDA.

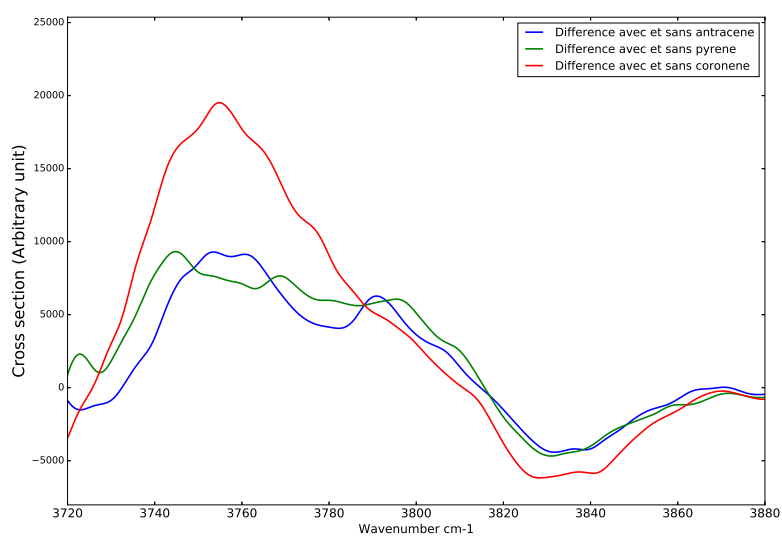


FIGURE F.2 – Spectre différentiel pour l’anthracène, le pyrène et le coronène adsorbés sur de la glace hexagonale.

Résumé

Les molécules hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) sont supposées responsables de bandes d'émission infrarouge spécifiques dans le milieu interstellaire (MIS). Les zones froides et denses du MIS, telles que les nuages moléculaires, abritent des grains de poussière dont le manteau est majoritairement composé de glace d'eau. L'interaction du PAH avec la glace tend d'une part à modifier ses propriétés spectroscopiques et d'autre part, sous irradiation UV, à induire une réactivité spécifique. Notre travail théorique s'inscrit dans ce cadre et vise à étudier l'influence de la glace sur les propriétés énergétiques et spectroscopiques des PAH, en lien avec des expériences de laboratoire. Dans un premier temps, nous avons simulé des trajectoires d'adsorption de PAH à la surface de glaces amorphe et cristalline par dynamique moléculaire classique sur la base d'une approche champ de force. Une méthodologie rigoureuse a été développée pour paramétrer les charges des différents PAH. L'énergie d'adsorption d'un certain nombre de PAH a pu être ainsi déterminée et une corrélation a été établie entre site d'adsorption et présence de liaisons pendantes à la surface. Puis les configurations générées ont été utilisées pour des calculs SCC-DFTB : les spectres vibrationnels, harmoniques et anharmoniques pour les différents PAH et types de glace ont été déterminés. Les décalages ou émergences de bandes identifiées sur les spectres calculés ont été comparés aux données expérimentales. L'influence de l'organisation locale des molécules d'eau environnantes sur le potentiel d'ionisation vertical a été caractérisée, ce processus pouvant impacter les états précurseurs à la réactivité.

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) molecules are thought to be responsible for specific infrared emission bands in the interstellar medium (ISM). The cold and dense areas of the ISM, such as molecular clouds, contain dust particles whose mantle is predominantly composed of water ice. The interaction of PAH with ice tends, on the one hand, to modify its spectroscopic properties and, on the other hand, under UV irradiation, to induce a specific reactivity. Our theoretical work falls within this framework and aims to study the influence of ice on the energetic and spectroscopic properties of PAH, in connection with laboratory experiments. First, we have simulated the adsorption of PAH at the surface of amorphous and crystalline ice by classical molecular dynamics based on a force-field approach. A rigorous methodology has been developed to parameterize the charges of the different PAH. The adsorption energy of a various PAHs could thus be determined and a correlation was established between the adsorption sites and the presence of dangling bonds at the surface. Then, the generated configurations were used for SCC-DFTB calculations : the vibrational, harmonic and anharmonic spectra for the different PAHs and types of ice were determined. The shifts or emergences of bands identified on the calculated spectra were compared with the experimental data. The influence of the local organization of the surrounding water molecules on the vertical ionization potential has been characterized, as this process can impact precursor states to reactivity.